

## Анализ структуры композитных металл-диэлектрических материалов методом малоуглового рентгеновского рассеяния

© И.В. Рожанский, Д.А. Закгейм, Т.Н. Василевская\*, С.А. Гуревич

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук,  
199155 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: igor@quantum.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 5 октября 2000 г.)

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния исследовалась структура композитных пленок  $\text{Cu}:\text{SiO}_2$ , полученных с использованием технологии одновременного магнетронного напыления. Экспериментальные спектры анализируются на основе прямого численного моделирования рассеяния на полидисперсной системе сферических частиц с высокой объемной концентрацией. В предположении "log-нормального" распределения частиц по размерам получено хорошее совпадение расчетных спектров рассеяния с экспериментальными и определены параметры этого распределения.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 98-02-18210) и программой "Физика твердотельных наноструктур" МН РФ (гранты № 97-2014 и 97-1035).

В последнее время значительно возрос интерес к исследованию композитных материалов (нанокомпозитов), т. е. структур, содержащих металлические гранулы нанометрового размера, случайным образом распределенные в диэлектрической матрице [1]. При таких размерах металлических частиц электростатическая энергия зарядки их одним электроном  $E_c$  будет составлять сотни  $\text{meV}$ , а это означает, что при температурах вплоть до комнатной в подобных структурах могут наблюдаться эффекты макроскопического квантования заряда [2]. Этот факт делает нанокомпозиты весьма перспективными материалами для создания новых приборов наноэлектроники [3].

Наиболее распространенным методом получения композитных материалов является одновременное магнетронное напыление из двух источников [1]. Металлические гранулы в этих материалах образуются в результате фазового распада пересыщенного твердого раствора металла в диэлектрике [4]. Поскольку образование гранул в композитном материале регулируется статистическими процессами, имеется некоторое распределение гранул по размерам. Это распределение является важной структурной характеристикой, которую необходимо знать для проведения теоретического анализа электрических свойств композитных материалов [5]. Исследования структуры композитных материалов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показывают, что металлические гранулы имеют преимущественно сферическую форму, а также позволяют оценить их характерный размер. Тем не менее до сих пор не существует надежного метода для получения детальной информации о распределении гранул по размерам.

В настоящей работе для изучения характера распределения гранул по размерам структура композитного

материала исследовалась методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами (РМУ) — дифракционный метод, который широко используется для изучения надатомной структуры вещества. Важнейшее достоинство метода РМУ состоит в том, что он позволяет анализировать структуру разупорядоченных систем [6]. Для систем с низкой концентрацией рассеивающих центров сферической формы распределение частиц по размерам на основе спектра РМУ может быть получено в явном виде [7], однако исследуемый материал характеризуется высокой (28 vol.%) концентрацией металлических частиц. В рассеянии на таких структурах важную роль играют эффекты межчастичной интерференции. В этом случае задачу нахождения распределения частиц по размерам невозможно решить в явном виде. Для концентрированных систем сферических частиц анализ данных рассеяния проводят обычно либо на основе приближения Перкуса–Йевика, учитывающего влияние межчастичной интерференции [8], либо с помощью прямого численного моделирования рассеяния. Использование численного моделирования для анализа рассеяния на концентрированных системах, на наш взгляд, носит более универсальный характер, в то время как приближение Перкуса–Йевика обладает определенной погрешностью, которая растет с увеличением концентрации [9].

В данной работе анализ экспериментальных данных РМУ с помощью численного моделирования рассеяния на композитном материале позволил с хорошей точностью определить распределение гранул по размерам и концентрации металлической фазы на вид спектра РМУ.

## 1. Изготовление композитных пленок Cu:SiO<sub>2</sub> и анализ их структуры методами ПЭМ и рентгеновской дифрактометрии

В работе исследовались композитные металл-диэлектрические пленки, полученные методом одновременного магнетронного напыления металла и диэлектрика на вращающуюся кремниевую подложку, при этом в качестве металла использовалась медь, а в качестве диэлектрика — аморфный SiO<sub>2</sub>. Приготовление пленок осуществлялось на установке магнетронного напыления SCM-450 (Alcatel, Франция) в атмосфере аргона при вращении подложек над источниками Cu и SiO<sub>2</sub>. Скорости напыления подбирались таким образом, чтобы за один проход над источниками на подложку осаждалось менее одного монослоя материала. Таким методом были получены композитные металл-диэлектрические пленки Cu:SiO<sub>2</sub> толщиной 200 nm с концентрацией меди 28 vol.%. В работе [10] приведено подробное описание технологического процесса. На рис. 1 приведена микрофотография участка пленки, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Видно, что получаемый материал представляет собой аморфную матрицу, в которой присутствуют расположенные неупорядоченно металлические кластеры сферической формы (гранулы), средний размер которых составляет порядка 3 nm. Однако построить функцию распределения частиц по размерам с помощью такой фотографии весьма трудно, поскольку изображения отдельных гранул сильно перекрываются из-за высокой плотности.

Структура полученных пленок Cu:SiO<sub>2</sub> исследовалась также методом рентгеновской дифрактометрии. На обзорном спектре рентгеновской дифракции наблюдались пики, соответствующие отражению от плоскостей  $\langle 111 \rangle$  (угол отражения  $2\theta = 43.3^\circ$ ) и  $\langle 200 \rangle$  (угол отражения  $2\theta = 50.5^\circ$ ) кристаллической решетки меди. Наличие этих пиков однозначно свидетельствует о том, что в исследованной композитной пленке металлические гранулы имеют кристаллическую структуру, характерную для объемной меди.

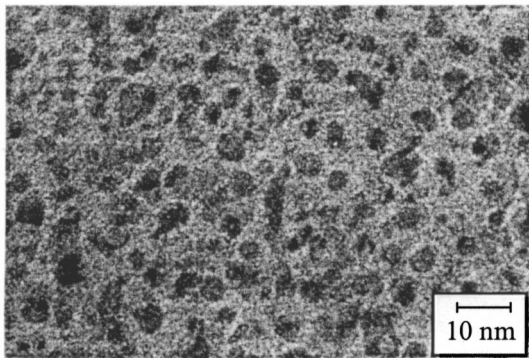


Рис. 1. ПЭМ композитной пленки.

## 2. Анализ спектров РМУ композитных пленок

Исследование малоуглового рентгеновского рассеяния проводилось с использованием линии излучения CuK<sub>α</sub> ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ). Экспериментальные кривые получены при использовании рентгеновской установки с коллиматором системы Кратки. Введены коллимационные поправки на высоту и ширину пучка. Измерения интенсивности РМУ осуществлялись с точностью  $\pm 1\%$ . Геометрические размеры рентгеновского пучка составляли  $0.1 \times 12 \text{ mm}$ . Подробное описание методики измерения приведено в [11]. Экспериментальный спектр РМУ изображен на рис. 2 (точки).

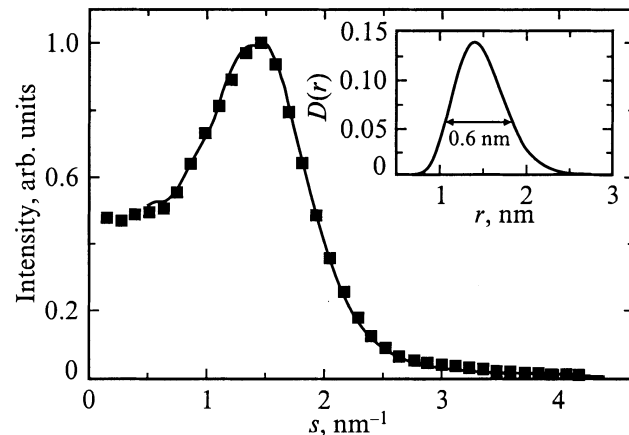


Рис. 2. Экспериментальный спектр РМУ (точки) и результат моделирования (сплошная линия). На вставке — распределение гранул по радиусам.

В общем случае выражение для интенсивности рассеяния дается известной формулой Цернике–Принса [12]

$$I(s) = NF^2(s)S(s), \quad (1)$$

где  $\mathbf{s}$  — вектор рассеяния, его модуль  $s = 4\pi/\lambda \sin \Theta$ ,  $2\Theta$  — угол рассеяния,  $F(s)$  — усредненный формфактор рассеивающих частиц, зависящий только от их формы и собственных размеров,  $S(s)$  — структурный фактор, зависящий от взаимного расположения частиц,  $N$  — число частиц в системе.

Для полидисперсной системы частиц одинаковой формы с распределением по размерам  $D(r)$

$$F(s) = \int f(s, r)D(r)dr, \quad (2)$$

где для шара радиусом  $r$  формфактор есть [6]

$$f(s, r) = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot 3 \frac{\sin sr - sr \cos sr}{(sr)^3}. \quad (3)$$

Как видно из (3), в выражение для формфактора размер частицы входит только в виде безразмерного произведе-

ния  $sr$ . Структурный фактор  $S(s)$  есть

$$S(s) = \frac{1}{N} \sum_{j,k} \exp(is(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)), \quad (4)$$

где  $\mathbf{r}_j$  — радиус-вектор  $j$ -й частицы. Для макроскопически изотропной системы выражение (4) может быть записано в виде [13]

$$S(s) = 1 + n \int_{V_0} (g(r) - 1) \frac{\sin sr}{sr} 4\pi r^2 dr + nF_0, \quad (5)$$

где  $V_0$  — объем системы,  $n = N/V_0$  — плотность рассеивающих узлов,  $g(r)$  — радиальная корреляционная функция взаимного расположения частиц [13], она имеет смысл вероятности обнаружить центр шара на расстоянии  $r$  от центра данного шара;  $F_0$  — формфактор рассеивающей системы объема  $V_0$ . Вклад от последнего слагаемого является малым уже для  $s > 2\pi/L$ , где  $L$  — размер рассеивающего объема в направлении вектора рассеяния.

Исследуемый композитный материал является структурой с высокой концентрацией рассеивающих частиц; для таких систем сложный вид и зависимость от концентрации функции  $g(r)$  не позволяют аналитически решить обратную задачу нахождения распределения частиц по размерам из спектра РМУ. Анализ данных малоуглового рассеяния в таких системах проводят на основе моделирования рассеивающей структуры, а определение параметров распределения — с помощью сравнения модельного спектра с экспериментальным. Перкусом и Йевином было предложено аналитическое приближение корреляционной функции  $g(r)$  для концентрированных систем сферических частиц [8], однако погрешность этого приближения растет с увеличением концентрации [9]. Альтернативным подходом, применимым для любых концентраций, является прямое численное моделирование малоуглового рассеяния, этот подход и использовался в данной работе.

В модели композитный материал представлялся как система сферических рассеивающих центров (металлических шаров), имеющих заданное распределение по размерам. Мы использовали так называемое "log-нормальное" распределение, характерное для широкого класса полидисперсных систем, в которых образование кластеров происходит за счет процессов самоорганизации [14]

$$D(\ln r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\beta} \exp\left[-\frac{(\ln r - \ln r_0)^2}{2\beta^2}\right], \quad (6)$$

$r_0$  и  $\beta$  являются параметрами такой расстановки, также параметром служит объемная концентрация шаров  $c$ . Шары, имеющие распределение по размерам (6), случайным образом расставлялись в заданном объеме

$L_x \times L_y \times L_z$  так, чтобы они не перекрывались. Величины  $r_0, \beta$  использовались в дальнейшем как подгоночные параметры при сопоставлении результатов моделирования с экспериментальной кривой, однако в действительности достаточно произвести подгонку по параметру  $\beta$  в безразмерных координатах  $sr$ , а затем найти  $r_0$  масштабированием спектра.

Непосредственное вычисление радиальной корреляционной функции  $g(r)$  связано с вычислительными трудностями и требует большого числа усреднений, так как даже малые флуктуации корреляционной функции  $g(r)$  для больших  $r$  существенно влияют на величину структурного фактора из-за быстрого роста множителя  $r^2$  в подинтегральном выражении (5). Это приводит к большим ошибкам в определении структурного фактора для малых  $s$ . Менее трудоемким является прямое вычисление амплитуды и полной интенсивности рассеяния

$$A = \sum_{j=1}^N f_j \exp(is\mathbf{r}_j),$$

$$I(s) = |A(s)|^2. \quad (7)$$

Размер параллелепипеда, в котором расставлялись шары, составлял  $2500r_0 \times 20r_0 \times 20r_0$ , длинная сторона ориентировалась вдоль вектора рассеяния. Такое соотношение размеров позволило исключить влияние рассеяния от объема в целом ("нулевого пика", отвечающего последнему слагаемому в (5)) в представляющей интерес области векторов рассеяния. При объемной концентрации около 30 vol.% и таком размере параллелепипеда число шаров составляло  $\sim 50\,000$ . Кроме того, полученные спектры рассеяния некогерентно усреднялись по 500 случайным реализациям.

### 3. Обсуждение результатов

Перед тем как проводить подгонку экспериментального спектра РМУ, необходимо уяснить влияние таких параметров структуры, как объемная концентрация  $c$  и дисперсия  $\beta$ , на форму этого спектра. Это позволит оценить точность, с которой эти параметры могут быть определены в результате подгонки.

Рис. 3 иллюстрирует влияние интерференционных эффектов на форму спектра РМУ. Штриховой линией на этом рисунке показан формфактор отдельного шара; в пределе малых концентраций спектр РМУ будет с ним совпадать. Видно, что с ростом концентрации шаров на спектре появляются интерференционный провал в области малых углов и максимум, сдвигающийся в сторону увеличения  $s$ . Положение этого максимума отвечает среднему расстоянию между центрами шаров в системе. Все спектры на рис. 3 рассчитаны для монодисперсной системы.

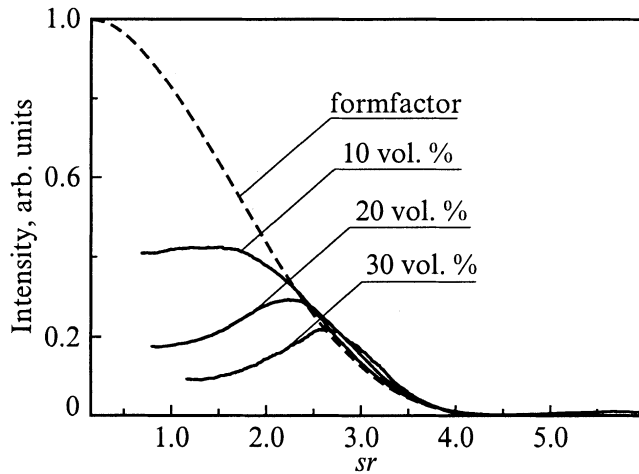


Рис. 3. Расчетные спектры РМУ для различных концентраций металлической фазы (для монодисперсной системы).

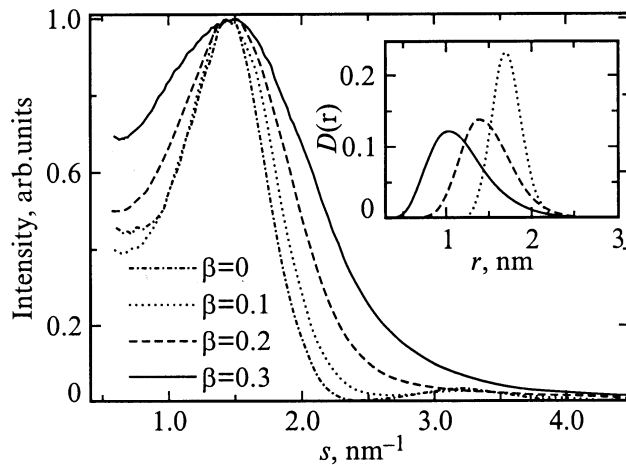


Рис. 4. Расчетные спектры РМУ для различных параметров  $\beta$ . На вставке — соответствующие распределения по радиусам.

На рис. 4 показана зависимость формы спектра рассеяния от величины дисперсии  $\beta$ . Для удобства сопоставления все спектры выбором  $r_0$  сдвинуты так, чтобы положение их максимумов совпадало с положением максимума на экспериментальной кривой. Сами распределения по размерам приведены на вставке.

При подгонке экспериментального спектра РМУ использовалось известное значение объемной концентрации  $c$ . Процедура подгонки выглядела следующим образом: сначала при некотором фиксированном  $r'_0$  определялось значение  $\beta$ , дающее наилучшее совпадение формы экспериментального и расчетного спектров в безразмерных координатах  $sr_0$ , максимум этой кривой обозначим  $s_{\max}r'_0$ . После этого по положению максимума на экспериментальной кривой  $s_{\max}^{\text{exp}}$  определялось  $r_0 = r'_0 s_{\max} / s_{\max}^{\text{exp}}$ . Результаты подгонки показаны на рис. 2 сплошной линией; полученные в результате этой подгонки параметры распределения гранул по размерам

в реальной структуре составили  $r_0 = 1.4 \text{ nm}$ ,  $\beta = 0.2$ . Соответствующее распределение по радиусам приведено на вставке к рис. 2. Как видно из рисунка, результаты расчетов совпадают с экспериментальным спектром с очень хорошей точностью, что указывает на адекватность использования в модели "log-нормального" распределения по размерам.

Заметим, что, как видно из рис. 4, форма спектра РМУ весьма чувствительна к изменению параметра  $\beta$ , что позволяет определить его значение из подгонки с большой степенью точности. Заметное отличие расчетного спектра РМУ от экспериментального наблюдалось при отклонении  $\beta$  от оптимального уже на  $\Delta\beta = 0.025$ . Погрешность в определении  $r_0$   $\Delta r$  определяется погрешностью определения положения максимума на экспериментальном спектре РМУ  $\Delta s$ :  $\Delta r/r_0 \sim \Delta s/s_{\max}$ . В нашем эксперименте разрешение по вектору рассеяния  $\Delta s$  составляло  $0.1 \text{ nm}^{-1}$ , что соответствует  $\Delta r/r \simeq 10\%$ .

Средний радиус гранул отличается от  $r_0$  из-за асимметрии распределения и составляет

$$\bar{r} = \frac{\int_0^\infty r \exp(-(\ln r - \ln r_0)^2 / 2\beta^2) dr}{\int_0^\infty \exp(-(\ln r - \ln r_0)^2 / 2\beta^2) dr} \simeq 1.5 \text{ nm}. \quad (8)$$

Это значение хорошо согласуется с данными ПЭМ.

Таким образом, в данной работе изучались спектры малоуглового рентгеновского рассеяния в композитном материале  $\text{Cu}:\text{SiO}_2$ , полученном методом одновременного магнетронного напыления. Объемная концентрация  $\text{Cu}$  в материале составляла 28 vol.%, при таких концентрациях интерференционные эффекты играют ключевую роль в формировании спектров РМУ. С помощью прямого численного моделирования интенсивности рассеяния были получены параметры распределения гранул  $\text{Cu}$  по размерам. В модельном расчете предполагалось, что гранулы имеют "log-нормальное" распределение по размерам, при этом было получено очень хорошее согласие результатов расчета с экспериментом. Это позволяет утверждать, что такой вид распределения по размерам хорошо применим для подобных материалов. Высокая чувствительность формы спектра РМУ к изменению параметров распределения позволила определить значения этих параметров в композитном материале  $\text{Cu}:\text{SiO}_2$  с высокой степенью точности:  $r_0 = 1.4 \pm 0.1 \text{ nm}$ ,  $\beta = 0.200 \pm 0.025$ . Полученное в результате подгонки значение среднего радиуса гранул  $r \simeq 1.5 \text{ nm}$  хорошо согласуется с данными ПЭМ. Следует отметить, что данные о детальном виде распределения по размерам другими способами ранее получить не удавалось.

## Список литературы

- [1] B. Abeles, P. Sheng, M.D. Coutts, Y. Arie. Phys. **24**, 407 (1975).
- [2] D.V. Averin, K.K. Likharen. Mesoscopic Phenomena in Solids / Ed. B. Al'tschuler, P. Lee and R. Webb. Elsevier, Amsterdam (1991). P. 169.

- [3] S.V. Vyshenski. Письма в ЖЭТФ **61**, 111 (1996).
- [4] И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. ЖЭТФ **35**, 479 (1958).
- [5] Д.А. Закгейм, И.В. Рожанский, И.П. Смирнова, С.А. Гуревич. ЖЭТФ **91**, 553 (2000).
- [6] Д.И. Свергун, Л.А. Фейтин. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. Наука, М. (1986). 280 с.
- [7] J.H. Letscher, P.W. Schmidt. J. Appl. Phys. **37**, 649 (1966).
- [8] J.K. Percus, G.J. Yevick. Phys. Rev. **110**, 1 (1958).
- [9] D. Frenkel, R.J. Vos, C.G. de Kruif, A. Vrij. J. Chem. Phys. **84**, 4625 (1986).
- [10] С.А. Гуревич, А.И. Екимов, И.А. Кудрявцев, Н.А. Берт, М.В. Ватник, О.Г. Люблинская, А.В. Осинский, Н.Н. Фалеев. ФТП **26**, 102 (1992).
- [11] Т.Н. Василевская, С.Г. Ястребов, Н.С. Андреев, И.А. Дроздова, Т.К. Звонарева, В.Н. Филипович. ФТТ **41**, 2088 (1999).
- [12] F. Zernike, J.A. Prinz. Z. Phys. **41**, 184 (1927).
- [13] Дж. Займан. Модели беспорядка. Мир, М. (1982). 592 с.
- [14] C.G. Granqvist, R.A. Buhrman. J. Appl. Phys. **47**, 2200 (1976).