

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ
НАНОКЛАСТЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ Ta И Mo,
СФОРМИРОВАННЫХ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА МАГНЕТРОННОГО
РАСПЫЛЕНИЯ**

**STUDY OF ELECTRON PROPERTIES EVOLUTION OF Ta AND Mo NANOCUSTER
THIN FILMS FORMED WITH MAGNETRON SPUTTERING**

О.С. Васильев*, П.В. Борисюк*, Т.И. Козлова*, Ю.Ю. Лебединский*#

O.S. Vasilyev*, P.V. Borisjuk*, T.I. Kozlova*, Yu.Yu. Lebedinskii *#

** Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва,*

osvasilyev@mephi.ru

Московский инженерно-физический институт, МО, Долгопрудный

The results of the study of electron properties evolution of monodisperse thin films consisted of Ta and Mo metal nanoclusters deposited onto the SiO₂/Si(001) surface with magnetron sputtering method are presented. The changes in chemical composition and electron structure of the samples were controlled by means of X-ray photoelectron spectroscopy in the UHV analysis chamber of the Multiprobe MXPS RM VT AFM-25 surface analysis system. Susceptibility to oxidation after exposure to atmosphere was studied.

Исследования свойств наноструктурных материалов вызывают в настоящее время повышенный интерес в частности, ввиду развития нанoeлектроники, микро- и нанoeлектромеханических систем [1]. Однако, формирование макроскопических наноструктурированных материалов с заданными свойствами затруднительно в связи со сложностью контроля параметров процесса осаждения. Одними из подобных материалов являются тонкие нанокластерные пленки, состоящие из нанокластеров металлов одинакового размера. Подобные пленки представляются перспективным материалом для создания высокоэффективных катализаторов, полупроводниковых устройств, а также, термоэлектрических материалов нового поколения [2]. Это обусловлено тем, что с уменьшением размера металлических кластеров, ожидается значительное увеличение величины термо-ЭДС таких пленок [3], поскольку последняя зависит от плотности электронных состояний на уровне Ферми. При этом, электропроводность таких пленок будет близка к металлической за счет туннелирования носителей заряда между нанокластерами и перколяционных эффектов, а теплопроводность будет понижена за счет пористости подобной пленки, вследствие рассеяния на границах наночастиц [4]. Таким образом, термоэлектрическая эффективность такого материала, пропорциональная

электропроводности материала, квадрату величины его термо-ЭДС и обратно пропорциональная теплопроводности, может менять свое значение для пористых пленок, состоящих из нанокластеров различных размеров [2].

В данной работе представлены результаты исследования эволюции электронных свойств тонких монодисперсных нанокластерных пленок тантала и молибдена на поверхности диоксида кремния SiO_2/Si (001). Формирование пленок осуществлялось с помощью магнетронного источника осаждения NanoGen-50 (Mantis Deposition, UK) в камере препарирования сверхвысоковакуумной системы Multiprobe MXPS RM VT AFM-25 (Omicron NanoTechnology GmbH, Germany). В процессе нуклеации нанокластеры в данном источнике приобретают единичный заряд, что позволяет осуществить фильтрацию по размерам с помощью квадрупольного масс-спектрометра MesoQ (Mantis Deposition, UK) и обеспечить формирование монодисперсных нанокластерных пленок. Для обеспечения лучшей адгезии и получения пористых пленок, состоящих из отдельных нанокластеров, на подложку подавалось положительное напряжение 800 В.

Контроль химического состава поверхности и исследование электронных свойств нанокластерных пленок осуществлялось *in situ* с помощью РФЭС (источник излучения MgK_{α} , 1253.6 eV). Анализ РФЭС-спектров показал, что все образцы непосредственно после процесса осаждения находятся в металлическом состоянии (Ta или Mo), с малым содержанием кислорода и углерода (<10%). В связи с отсутствием на полученных *in situ* спектрах пиков, соответствующих оксидным состояниям, можно сделать вывод, что кислород адсорбирован в приповерхностные слои пленок без образования химической связи с атомами нанокластеров. Показано, что с уменьшением характерных размеров нанокластеров, составляющих пленки происходит сдвиг энергии связи основных уровней ($\text{Ta}4f$ и $\text{Mo}3d$) в сторону больших значений, что может быть связано с размерным эффектом [5]. Действительно, рассмотрим электрон, находящийся на основном уровне атома в нанокластере. Энергия начального состояния электрона (до процесса фотоионизации) по абсолютной величине совпадает с орбитальной энергией электрона на данной атомной оболочке. Фотоионизация приводит к образованию в атоме нескомпенсированного положительного заряда (дырки), действующего как возмущающий потенциал на оставшиеся электроны твердого тела. В результате релаксации электронной подсистемы (экранировки основной дырки) выделяется энергия – энергия релаксации. Поскольку время внутриатомной релаксации сравнимо со временем покидания фотоэлектроном атома, то выделившаяся энергия приобретает фотоэлектрон, приводя к увеличению его кинетической энергии и, следовательно, к уменьшению измеряемой РФЭС энергии связи. В нанокластере с уменьшением его размера происходит ослабление

экранировки остовой дырки оставшимися электронами за счёт сужения валентной зоны по отношению к объемному металлу, что приводит к тому, что абсолютная экранировка убывает, а её разница с объёмной экранировкой увеличивается и энергия остова уровня, регистрируемая методом РФЭС сдвигается в сторону больших значений.

Анализ *ex situ* РФЭ-спектров образцов нанокластерных пленок после выноса на атмосферу показал, что данные пленки окисляются, образуя при этом оксидную фазу Ta_2O_5 (или Mo_2O_5) с примесью металлической Ta (или Mo). При этом, аналогично образцам, не подвергшимся окислению, положения пиков $Ta4f$ (и $Mo3d$), соответствующих металлической фазе также обнаруживают размерный сдвиг энергии связи для всех образцов нанокластерных пленок. Также анализ РФЭ-спектров окисленных образцов нанокластерных пленок показал наличие характерных оксидных и металлических форм спектров валентной зоны для всех материалов Ta, Mo что может свидетельствовать о сохранении проводящих свойств нанокластерных пленок этих металлов независимо от размеров нанокластеров их составляющих. Форма спектра валентной зоны позволяет также сделать вывод, что с уменьшением размера нанокластеров уменьшается степень окисления полученных пленок.

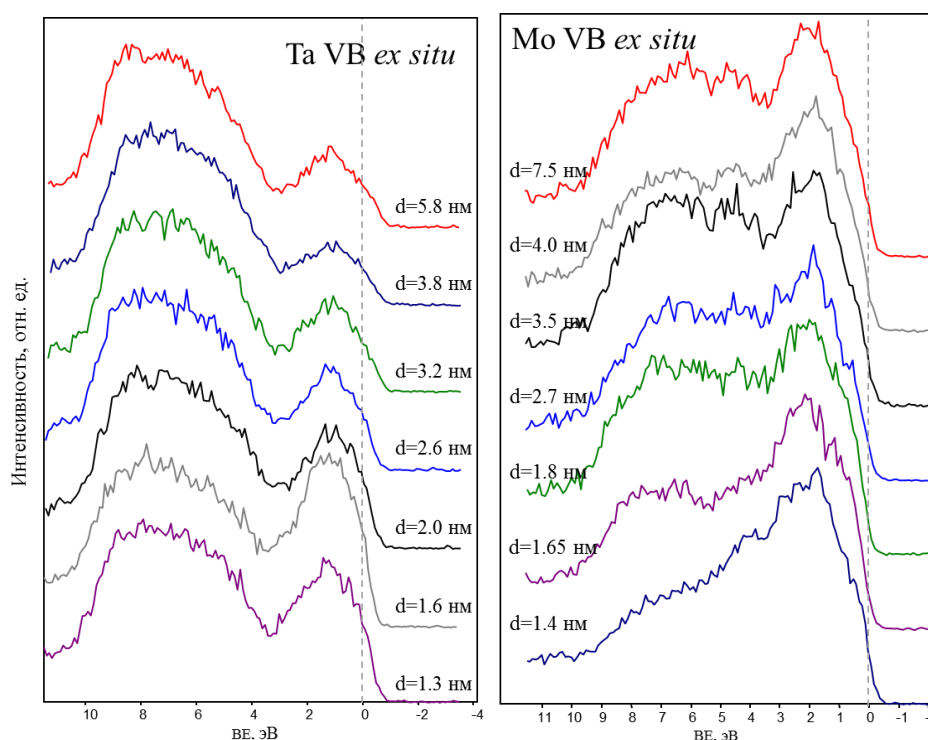


Рис. 1. РФЭ-спектры валентной зоны нанокластерных пленок тантала (слева) и молибдена (справа) после выноса на атмосферу для различных размеров нанокластеров, составляющих пленку.

Это может свидетельствовать о меньшей каталитической активности пленок Та и Мо, состоящих из кластеров размером менее 2 нм и может быть важно для их дальнейшего использования.

Для того чтобы определить глубину окисления полученных пленок, был дополнительно проведен РФЭС анализ с угловым разрешением. Полученные результаты позволили сделать вывод, что полученные нанокластерные пленки Та и Мо после выноса на атмосферу испытывают только поверхностное окисление, оставаясь в глубине (более 1-2 нм от поверхности) – состоящими только из металлической фазы. Имея в виду, что при использовании данных пленок как термоэлектрических материалов будет происходить их нагрев, была исследована термическая устойчивость полученных образцов, путем нагрева в вакууме до 600 °С с последующим анализом изменений химического состава методом РФЭС. Различия в спектрах, полученных до и после нагрева, обнаружено не было. Таким образом, по отсутствию сдвигов энергии связи основных уровней можно сказать, что размер наночастиц не изменяется, и получаемые нанокластерные пленки не теряют своей пористой структуры вследствие нагрева, что является важным для решения задачи создания высокоэффективного термоэлектрического материала.

Таким образом, в данной работе методом магнетронного распыления были сформированы тонкие нанокластерные пленки тантала и молибдена с явно выраженной пористой структурой на поверхностях диэлектрических подложек с различными размерами нанокластеров. Проведен анализ химического состава, изучена подверженность данных нанокластерных пленок окислению при выносе на атмосферу и исследована эволюция их электронных свойств в зависимости от размера нанокластеров. Дальнейшие исследования будут направлены на экспериментальное исследование термоэлектрических свойств подобных пористых пленок.

1. K.Kim, J.Guo, X.Xu, D.Fan, ACS Nano 9 (2015) 548.
2. P.V.Borisyuk, A.V.Krasavin, E.V.Tkalya, Y.Y.Lebedinskii, O.S.Vasiliev, V.P.Yakovlev, T.I.Kozlova, V.V.Fetisov, Chem. Phys. 478 (2016) 2.
3. P.V.Borisyuk, A.V.Krasavin, V.I.Troyan, Y.Y.Lebedinskii, O.S.Vasiliev, Appl. Surf. Sci. 336 (2015) 359.
4. K.Kirievsky, M.Shlimovich, D.Fuks, Y.Gelbstein, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 20023.
5. В. Д. Борман, П. В. Борисюк, В. В. Лебидько, М. А. Пушкин, В. Н. Тронин, В. И. Троян, Д. А. Антонов, Д. О. Филатов, ЖЭТФ 129 (2006) 343.