

Краткие сообщения

08

Формирование металлических nanoостровков при электронном облучении тонкой пленки золота на стекле

© Ф.Э. Комиссаренко,^{1,2} М.В. Жуков,^{1,3} И.С. Мухин,^{1,2} А.О. Голубок,^{1,3} А.И. Сидоров^{1,¶}

¹ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский академический университет —
научно-образовательный центр нанотехнологий РАН (Академический университет),
194021 Санкт-Петербург, Россия

³ Институт аналитического приборостроения РАН,
198095 Санкт-Петербург, Россия

¶ e-mail: sidorov@oi.ifmo.ru

(Поступило в Редакцию 29 февраля 2016 г.)

Экспериментально показано, что локальное облучение тонкой пленки золота на поверхности стекла электронами с энергией 5 keV привело к увеличению толщины пленки в облученной зоне. При локальном облучении пленки электронами с энергией 25 keV произошло уменьшение толщины пленки в облученной зоне и появление золотого кольца по периметру этой зоны. При высокой плотности электронного тока утолщения пленки приобрели форму фрактальных наноструктур. Причиной наблюдаемых эффектов явились формирование области отрицательного заряда на поверхности стекла или в его объеме и миграция положительных ионов золота в эту область.

DOI: 10.21883/JTF.2017.02.44143.1784

Введение

Тонкие металлические пленки, металлические наноструктуры и наночастицы широко используются в фотонике, плазмонике, сенсорных технологиях. Примерами являются оптические волокна и волноводы с металлическими наночастицами на поверхности [1], химические [2] и биологические сенсоры [3,4], плазмонные волноводы и нанорезонаторы [5], наноантенны [6] и оптические нанотранзисторы [7], метаматериалы [8], концентраторы электромагнитного поля [9], оптические композиты [10], LED [11], плазмонные фотонные кристаллы [12] и другие устройства наноплазмоники [13–15]. Как правило, для формирования металлических наноструктур применяется фото-, электронная и ионная литографии с использованием соответствующих резистов. В то же время непосредственное воздействие электронного луча на материалы, в частности на стекла, позволяет модифицировать их поверхность и приповерхностные слои. Так, в стеклах при воздействии электронного луча могут быть сформированы оптические волноводы [16], тонкие металлические пленки на поверхности стекла и под его поверхностью [17,18], отверстия в тонких металлических пленках на стекле [18], наночастицы металла на поверхности стекла и в его объеме [17,19,20]. Основными механизмами, приводящими к таким эффектам, являются разрыв быстрыми электронами сетки стекла, формирование отрицательного заряда вблизи поверхности

стекла и полевая миграция подвижных положительных ионов металла в область отрицательного заряда [19].

Настоящая работа посвящена исследованию особенностей воздействия электронного луча с энергиями электронов 5 и 25 keV на тонкие пленки золота на поверхности силикатных стекол при наномасштабном размере области экспонирования.

Методика экспериментов

В экспериментах использовались полированные пластины из натриево-силикатного (soda-lime) стекла. Пленки золота толщиной 50 nm напылялись на поверхность стекла методом вакуумного осаждения. Облучение электронами проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) Carl Zeiss Neon 40 EsB. Энергия электронов составляла $E = 5$ и 25 keV, доза электронного облучения $Q = 65$ mC/cm² при плотности электронного тока $j = 100$ A/cm² и 5.6 kA/cm². Облученная зона на поверхности пленки в форме круга диаметром 400 nm формировалась путем сканирования электронным лучом диаметром 3 nm. Облучение проводилось при комнатной температуре. Тепловой расчет показал, что при облучении приповерхностные слои стекла нагреваются до 100°C при $E = 5$ keV и 150°C при $E = 25$ keV. Перед электронным облучением пленка золота заземлялась для обеспечения стока поверхностного заряда. После электронного облучения про-

водилось химическое травление пленки золота в водном растворе $KI + I_2$ до полного удаления необлученных участков пленки золота. Изображения облученных участков пленки были получены с помощью атомно-силового микроскопа (AFM) Ntegra Aura (NT-MDT). Электронно-микроскопическое изображение получено с помощью SEM Carl Zeiss Neon 40 EsB.

Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1, *a* показано AFM-изображение островка золота на стекле после электронного облучения при $E = 5 \text{ keV}$ и $j = 100 \text{ A/cm}^2$ и химического травления. На рис. 1, *b* показан AFM-профиль островка золота. Из рисунка видно, что после химического травления на стекле остался наностроек золота диаметром около 500 nm и высотой 40 nm . Учитывая то, что измерения были проведены после химического травления пленки золота до ее полного удаления на необлученных участках, можно сделать вывод, что непосредственно при электронном облучении толщина пленки золота в облученной зоне увеличивается примерно в 2 раза.

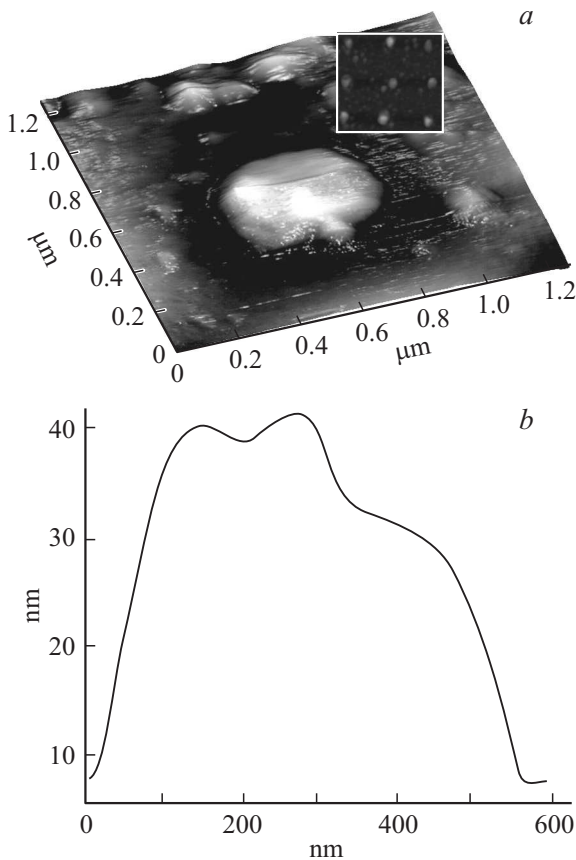


Рис. 1. *a* — AFM-изображение островка золота на стекле после электронного облучения при $E = 5 \text{ keV}$ и $j = 100 \text{ A/cm}^2$ и химического травления; на вставке: AFM-изображение участка матрицы островков золота. *b* — характерный AFM-профиль островка золота.

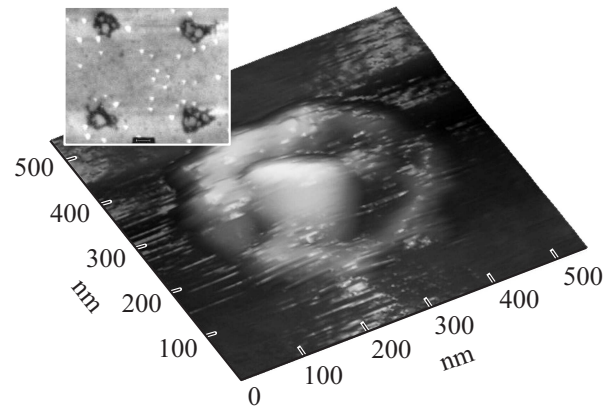


Рис. 2. AFM-изображение островка золота на стекле после электронного облучения при $E = 5 \text{ keV}$ и $j = 5.6 \text{ kA/cm}^2$ и химического травления. На вставке: SEM-изображение участка матрицы островков золота. Масштаб — 250 nm .

Увеличение плотности электронного тока до 5.6 kA/cm^2 приводит к существенному искажению формы островка золота (рис. 2). Его форма становится фрактальной (вставка на рис. 2).

При увеличении энергии электронов до 25 keV при $j = 100 \text{ A/cm}^2$ формируются островки золота в форме кольца (рис. 3). Высота стенок кольца составляет $25\text{--}45 \text{ nm}$, толщина пленки золота в центральной части — $10\text{--}12 \text{ nm}$. При увеличении плотности электронного тока до 5.60 kA/cm^2 , как и в предыдущем случае, происходит существенное искажение формы наностроек с образованием фрактальных наноструктур.

Таким образом, облучение электронным пучком тонкой пленки золота на поверхности стекла приводит в зависимости от энергии электронов и плотности электронного тока либо к увеличению толщины пленки в облученной зоне, либо к образованию кольцеобразных наноструктур с уменьшением толщины пленки в центральной части и увеличением толщины по периметру. Увеличение плотности электронного тока приводит к формированию фрактальных наноструктур, обладающих увеличенными геометрическими размерами и искаженной формой.

Рассмотрим механизмы, приводящие к появлению таких эффектов. Расчет, проведенный методом Монте-Карло, показал, что в пленке золота толщиной 50 nm большая часть электронов с $E = 5 \text{ keV}$ полностью теряет энергию. Для электронов с $E = 25 \text{ keV}$ область максимальных потерь энергии находится в стекле на глубине примерно $3 \text{ }\mu\text{m}$. Металлические пленки толщиной менее 100 nm , как правило, имеют гранулированную (островковую) структуру, и их удельное сопротивление существенно превышает удельное сопротивление объемного металла. Локальное облучение пленки электронами с $E = 5 \text{ keV}$ приводит к формированию в облученной зоне пленки области отрицательного заряда и появлению градиента электрического поля вдоль поверхности

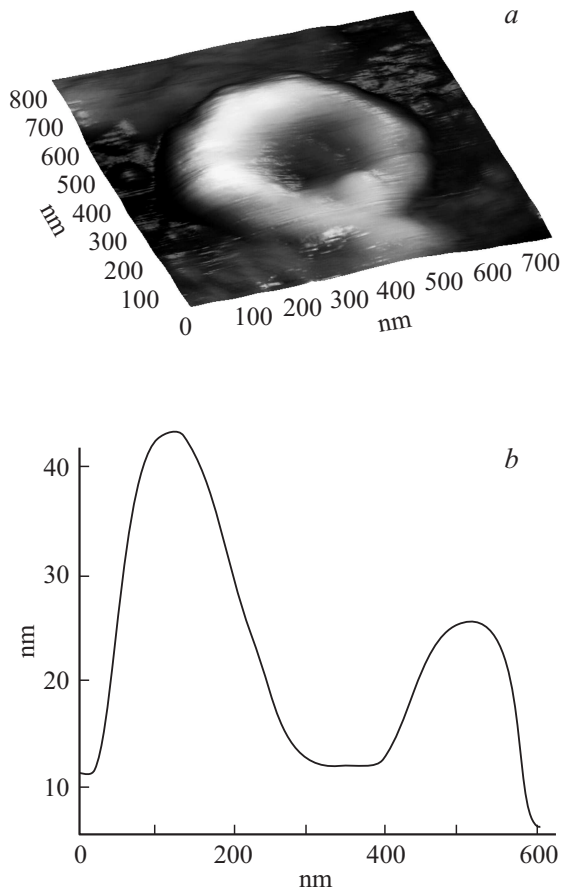


Рис. 3. *a* — AFM-изображение островка золота на стекле после электронного облучения при $E = 25 \text{ keV}$ и $j = 100 \text{ A/cm}^2$ и химического травления; *b* — характерный AFM-профиль островка золота.

пленки. Это вызывает полевую миграцию положительных ионов золота в отрицательно заряженную область из пленки, окружающей облучаемую зону. При этом толщина пленки в облучаемой зоне увеличивается, а на окружающих участках пленки — уменьшается. Это подтверждается также тем, что при химическом травлении пленка золота, непосредственно примыкающая к облученной зоне, стравливается значительно быстрее, чем на удаленных участках. Уменьшение толщины пленки вокруг облучаемой зоны сопровождается увеличением ее электрического сопротивления, что приводит к увеличению градиента электрического поля и к увеличению эффективности процесса полевой миграции ионов.

Причиной образования фрактальных наноструктур при высокой плотности электронного тока может быть следующее. При относительно низкой плотности электронного тока вся система находится в квазистационарном состоянии с монотонными распределениями электрического поля и электрического тока. При высокой плотности тока система не успевает стабилизироваться и в ней возникают „горячие точки“ с повышенной амплитудой поля и плотностью тока. Это влияет на полевую миграцию ионов золота и сопровождается

неравномерным распределением золота в облученной зоне. Следует отметить, что подобные фрактальные наноструктуры перспективны для использования в химических и биосенсорах на основе рамановского рассеяния или люминесценции. Это связано с тем, что в таких наноструктурах возможно резонансное локальное усиление амплитуды поля электромагнитной волны в сотни и тысячи раз [21], что позволяет повысить чувствительность сенсоров.

При облучении пленки золота электронами с $E = 25 \text{ keV}$ большая часть электронов проникает сквозь пленку золота и теряет энергию в объеме стекла на глубине около $3 \mu\text{m}$. В результате этого область отрицательного объемного заряда формируется термализованными электронами в объеме стекла. Как показано в [22], методами численного моделирования локальная напряженность электрического поля, возникающая при торможении электронов в объеме диэлектрика, может составлять $50\text{--}100 \text{ kV/cm}$. Это приводит к вырыванию ионов золота из пленки и их полевой миграции в область отрицательного заряда в стекле, что сопровождается уменьшением толщины пленки в центральной части облучаемой зоны. Термализованные электроны из области объемного заряда выходят на поверхность стекла по периметру области прохождения в стекле быстрых электронов, так как эта область обладает отрицательным зарядом. В результате этого вокруг облученной зоны на поверхности стекла формируется кольцеобразная область отрицательного заряда, в которой происходят процессы, аналогичные описанным для случая $E = 5 \text{ keV}$.

Заключение

Таким образом, локальное облучение электронами тонкой пленки золота на поверхности стекла электронами с $E = 5 \text{ keV}$ приводит к увеличению толщины пленки в облученной зоне за счет появления поверхностного градиента электрического поля и полевой миграции ионов золота. При высокой плотности электронного тока утолщения пленки имеют форму фрактальных наноструктур. Локальное облучение пленки электронами с $E = 25 \text{ keV}$ приводит к образованию отрицательно заряженной области под поверхностью стекла, в которую происходит полевая миграция ионов золота из пленки. В результате этого происходит уменьшение толщины пленки в облученной зоне и появление золотого кольца по периметру этой зоны. Полученные результаты могут быть использованы при создании устройств наноплазмоники, в химических и биосенсорах, а также при создании шаблонов для наноразмерной печати.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ при выполнении научно-исследовательской работы в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности по заданию № 11.1227.2014/К.

Список литературы

- [1] Zhou W., Mandia J.D., Griffiths M., Bialiyayeu A., Zhang Y., Gordon P.G., Barry S.T., Albert J. // *Opt. Express*. 2013. Vol. 21. P. 245–255.
- [2] Tagad C., Dugasani S., Aiyer R., Park S., Kulkarni A., Sabharwal S. // *Sens. Actuator. B*. 2013. Vol. 183. P. 144–149.
- [3] Nashchekin A.V., Nevedomskiy V.N., Obratsov P.A., Stepanenko O.V., Sidorov A.I., Usov O.A., Turoverov K.K., Konnikov S.G. // *Proc. SPIE*. 2012. Vol. 8427. P. 842739–1–6.
- [4] Choi S., Dickson R.M., Yu J. // *Chem. Soc. Rev*. 2012. Vol. 41. P. 1867–1891.
- [5] Yang R., Lu Z. // *Int. J. Opt.* 2012. ID 258013. 12 p.
- [6] Hewageegana P., Stockman M.I. // *Inf. Phys. Technol.* 2006. Vol. 50. P. 177–181.
- [7] Tseng C.W., Chen Y.L., Tao Y.T. // *Org. Electr.* 2012. Vol. 13. P. 1436–1442.
- [8] Jin X.R., Lu Y., Zheng H., Lee Y.P., Rhee J.Y., Kim K.W., Jang W.H. // *Opt. Commun.* 2011. Vol. 284. P. 4766–4768.
- [9] Normatov A., Ginzburg P., Berkovitch N., Lerman G.M., Yanai A., Levy U., Orenstein M. // *Opt. Express*. 2010. Vol. 18. P. 14079–14086.
- [10] Chang R., Chiang H.P., Leung P.T., Tsai D.P., Tse W.S. // *Sol. Stat. Commun.* 2005. Vol. 133. P. 315–320.
- [11] Ma X., Benavides J., Haughn C.R., Xu F., Doty M.F., Cloutier S.G. // *Org. Electr.* 2013. Vol. 14. P. 1916–1923.
- [12] Singh M.R. // *Superlat. Microstr.* 2008. Vol. 43. P. 537–541.
- [13] Lindquist N.C., Nagpal P., McPeak K.M., Norris D.J., Oh S.H. // *Rep. Prog. Phys.* 2012. Vol. 75. ID 036501. 61 p.
- [14] Garcia M.A. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011. Vol. 44. ID 283001. 20 p.
- [15] Zayats A.V., Smolyaninov I.I., Maradudin A.A. // *Phys. Rep.* 2005. Vol. 408 P. 131–314.
- [16] Podsvirov O.A., Sidorov A.I., Churaev D.V. // *Techn. Phys.* 2014. Vol. 59. P. 1674–1678.
- [17] Brunov V.S., Podsvirov O.A., Sidorov A.I., Churaev D.V. // *Techn. Phys.* 2014. Vol. 59. P. 1215–1219.
- [18] Брунов В.С., Подсви́ров О.А., Просников М.А., Сидоров А.И. // *ЖТФ*. 2014. Т. 84. Вып. 12. С. 126–131.
- [19] Игнатьев А.И., Нащекин А.В., Неведомский В.М., Подсви́ров О.А., Сидоров А.И., Соловьёв А.П., Усов О.А. // *ЖТФ*. 2011. Т. 81. Вып. 5. С. 75–80.
- [20] Подсви́ров О.А., Сидоров А.И., Цехамский В.А., Востоков А.В. // *ФТТ*. 2010. Т. 52. Вып. 9. С. 1776–1781.
- [21] Климов В.В. Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2009. 480 с.
- [22] Touzin M., Goeriot D., Guerret-Piécorc C., Juvé D., Tréheux D., Fitting H.-J. // *J. Appl. Phys.* 2006. Vol. 99. ID 114110. 14 p.