

06

Влияние кулоновских сил на процессы роста золота на поверхности диэлектрических подложек

© В.П. Власов, А.Э. Муслимов[¶], В.М. Каневский

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия
E-mail: amuslimov@mail.ru

Поступило в Редакцию 6 июля 2018 г.

В окончательной редакции 7 декабря 2018 г.

Принято к публикации 10 декабря 2018 г.

Рассматривается модель взаимодействия наностроек золота при осаждении из пара в вакууме при наличии зарядов и при их удалении из пара. Установлена стадия роста (средняя толщина осадка > 2 nm), на которой наблюдаются взаимное притяжение наностроек золота и резкое увеличение их размеров. Осадок, из которого удалены заряды, показывает замедление роста наностроек на этой стадии. Продемонстрировано влияние геометрического рельефа подложки на морфологию осадка. Представленные исследования перспективны для развития методов сегментации нанопокрyтия и формирования упорядоченных ансамблей наностроек.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.05.47394.17455

Развитие нанотехнологий неразрывно связано с необходимостью контролируемого формирования наноструктур, образованных из наностроек, путем их упорядочения, сборки. Такой подход может лечь в основу создания наноматериалов, обладающих уникальными свойствами по сравнению с традиционными микрообъектами [1–3]. Однако требуемого уровня воспроизводимости в производстве наноструктур не достигнуто. Связано это с влиянием большого числа параметров на размеры растущих наностроек и их плотность распределения. Среди основных факторов, которые учитываются при построении различных моделей, отмечаются обычно следующие: реальная структура поверхности подложек и ее температура; скорость поступающих на подложку атомов и молекул и их направление к подложке; степень вакуума во время осаждения атомов и молекул, т.е. влияние остаточных газов. Используемая на протяжении длительного времени феноменологическая теория зародышеобразования [4], т.е. образования наностроек из пара, исходит из того, что конденсирующиеся на подложке атомы образуют двумерный газ, который является основой образования скоплений атомов. Эта теория развивается вплоть до настоящего времени [5]. Со справедливостью такого подхода трудно согласиться, поскольку к содержащим незначительное количество атомов наностройкам макроскопическая термодинамика неприменима. Критическая температура, выше которой не будут разрастаться первичные зародыши, экспериментально не была установлена. В атомистической модели [6] энергетика образования наностроек трактуется с точки зрения магнитных сил и энергии активации поверхностной миграции. Существует ряд полуэмпирических подходов [7], основанных на определении атомов осадка в относительных минимумах потенциала поверхности. Они базируются на предположении атомарно-гладкой

поверхности и объясняют, как правило, только частные эксперименты.

С развитием высокоскоростной техники обработки информации появилась возможность реализовать теоретические методы для оценки размеров и поверхностной плотности распределения наностроек. Они делятся на две группы: аналитические методы [8], основанные на решении уравнения диффузии, и численное моделирование [9] поведения индивидуального наностройка на подложке. Как показывает практика, точность результатов, получаемых с применением этих методов, ограничивается тем же основным недостатком, связанным с необходимостью вводить в рассмотрение большое число параметров.

Подводя итог, следует отметить, что во всех моделях пренебрегается электростатическим взаимодействием диффундирующих наностроек как между собой, так и с неоднородностями рельефа. На наш взгляд, недостаток такого подхода проявляется как в понимании процессов формирования островковой структуры осадка, так и в возможности управления этим процессом. В [10] приводятся данные о том, что геометрический рельеф поверхности подложки влияет на морфологию покрyтия.

В настоящей работе рассматривается влияние электростатических сил на начальные стадии роста осадка в системах, включающих диэлектрические кристаллы (KCl, Al₂O₃) в качестве подложек и благородный металл (золото) в качестве покрyтия. Выбор таких систем обусловлен легкостью получения чистой поверхности щелочно-галоидных кристаллов сколом по поверхности спайности и отработанным методом формирования атомно-гладкого периодического рельефа на поверхности сапфира [11]. Благородные металлы химически не взаимодействуют с этими подложками, и их легко напылять методом сублимации в вакууме в контролируемых условиях.

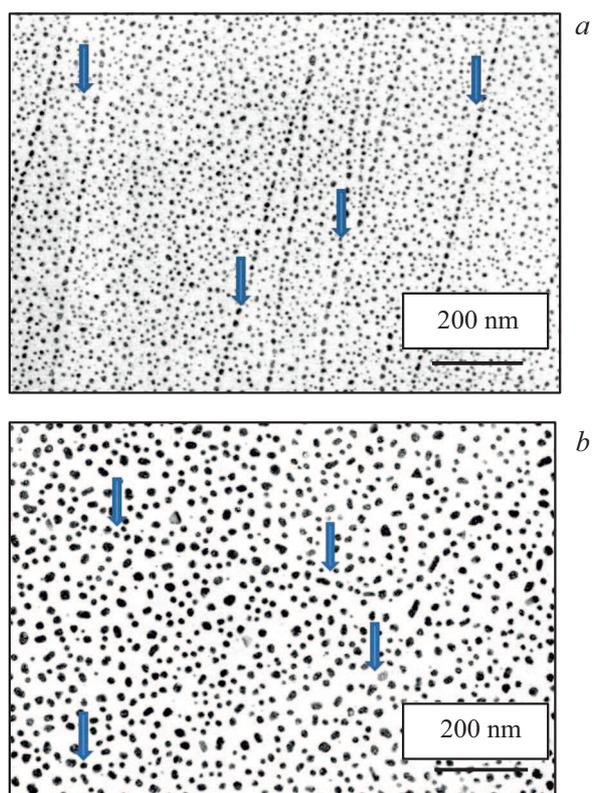


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения осадка золота на поверхности свежего скола (001) кристалла хлористого калия при $T = 470$ К и средней толщине слоя ~ 3.5 нм (скорость осаждения ~ 1 нм/мин). *a* — при удалении из потока пара ионов, *b* — при наличии ионов. Стрелками отмечены ребра ступеней свежего скола хлористого калия.

Осаждение золота на подложки проводилось в установке, откачиваемой до вакуума 10^{-6} Па. Толщина слоя и интенсивность потока испаряемого золота измерялись кварцевыми резонансными микровесами на частоте ~ 5.5 МГц. Ионы из потока пара отклонялись конденсатором, к обкладкам которого прикладывалось напряжение ± 100 В. Отклоняемые ионы попадали на умножитель, измерялись прибором счета ионов. Было установлено, что заряд несет порядка 1 атома из 1000 и зависит от температуры испарителя, т.е. от скорости напыления. Кристаллы хлористого калия, используемые в качестве подложек, скальвались по плоскости спайности (001) на воздухе и помещались в вакуумную камеру на нагревательный элемент. Пластины сапфира, выращенные по плоскости (0001), подвергались тщательной полировке, отжигу и дополнительной очистке путем нагрева в вакууме.

Осадок золота на хлористом калии закреплялся углеродной пленкой (~ 10 – 12 нм), отделялся путем растворения кристалла в воде и просматривался в электронном микроскопе (JEOL JSM-6000PLUS Neoscope II). Осадок золота на сапфире просматривался в сканирующем зондовом микроскопе „Интегра-Прима“ фирмы „NT-MDT“.

Использовался режим фазового контраста, с помощью которого можно было разделить изображение поверхности подложки и наностроек золота.

На ранних стадиях при скорости осаждения золота ~ 1 нм/мин до достижения средней толщины слоя 1.5 нм на поверхности (001) хлористого калия, находящейся при температуре 450 К, плотность наностроек и их размеры не зависят от наличия ионов в потоке пара золота. При этом плотность наностроек находится в состоянии насыщения: $\sim 5 \cdot 10^{11}$ см $^{-2}$. Существенное различие осадков наблюдается в процессе увеличения средней толщины слоя от 2 нм при сохранении скорости осаждения ~ 1 нм/мин. На рис. 1 приведены изображения осадков со средней толщиной 3.5 нм, полученных при удалении из потока пара ионов (*a*) и при наличии ионов (*b*). Наличие ионов в осадке способствует на этой стадии роста значительной коалесценции наностроек, сопровождающейся их увеличением и снижением плотности на порядок величины. Удаление ионов из осадка замедляет рост наностроек. На рис. 2, *a* приведены зависимости плотности островков от времени

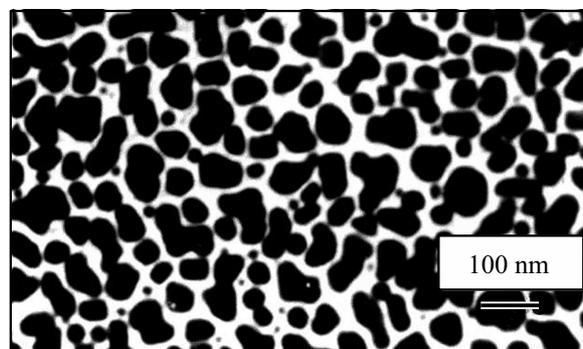
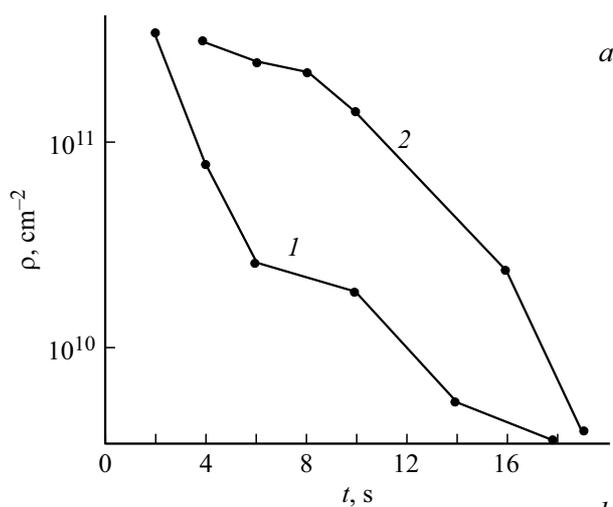


Рис. 2. *a* — зависимость плотности островков Au на (001) KCl при $T = 470$ К от времени напыления золота (скорость осаждения 0.4 нм/с). 1 — при наличии в потоке Au ионов, 2 — при удалении ионов. *b* — электронно-микроскопическое изображение осадка золота толщиной 15 нм, нанесенного в режиме удаления ионов из осаждаемого потока.

напыления золота на (001) КСІ при наличии ионов и при их удалении из пара, полученные при скорости осаждения 0.4 nm/s. При толщинах осадка свыше ~ 8 nm эта разница нивелируется (рис. 2, *b*), т.е. наноструктуры, в которых отсутствуют заряды, также коалесцируют, их плотность также снижается.

Важно отметить декорирование наноструктурами золота ступеней вицинального скола хлористого калия (рис. 1, *a, b*), которое наблюдается как в случае удаления ионов из пара, так и при их наличии. Наблюдаемый эффект объясним, если иметь в виду электростатическое взаимодействие диффундирующих наноструктур со ступенями, проявляющими себя как электрически активная граница. Об исследовании электрической структуры ступеней на поверхностях диэлектрических кристаллов методом фотоэда сообщалось ранее [12]. В то же время на поверхности кристаллов могут существовать различные электрически активные области. К ним относятся дислокационные выходы на поверхности, а также границы скопления дефектов (примесей). По всей видимости, на террасах протяженных ступеней свежих сколов хлористого калия имеется высокая плотность электрически активных дефектов, на которых наравне со ступенями закрепляются наноструктуры.

Аналогичное поведение осадка наблюдается и при росте золота на сапфире (рис. 3, *a, b*) при 570 К. Съемка проводилась в режиме фазового контраста, который позволяет визуализировать изображение наноструктур на рельефной поверхности. Наноструктуры золота декорируют ребра террасно-ступенчатой наноструктуры сапфира при осаждении. Видно, что наноструктуры на террасах ступеней отсутствуют в отличие от случая осаждения золота на свежие сколы хлористого калия. По-видимому, многостадийная обработка подложек сапфира, включающая стадии полировки, отмычки и высокотемпературного отжига, приводящего к рекристаллизации поверхности, способствует нейтрализации электрически активных дефектов на сверхгладких террасах ступеней. В то же время ступени, являясь линейным дефектом структуры, сохраняют электрическую активность.

Морфологическую перестройку осадка при увеличении средней толщины слоя от 2 nm можно объяснить кулоновским взаимодействием между наноструктурами. При высокой плотности зарядов их перераспределение между наноструктурами происходит статистически. Силу взаимодействия между сферическими наноструктурами с радиусами r_1 и r_2 , несущими заряды q_1 и q_2 и разделенными расстоянием a , с учетом сил электростатического взаимодействия можно представить следующим образом [13]:

$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 a^2} - \frac{q_1^2 r_2 a}{4\pi\epsilon_0 (r_1^2 - a^2)^2} - \frac{q_2^2 r_1 a}{4\pi\epsilon_0 (r_2^2 - a^2)^2} + \dots$$

При условии, что один из зарядов будет намного больше, или когда размер наноструктур сравним с расстоянием

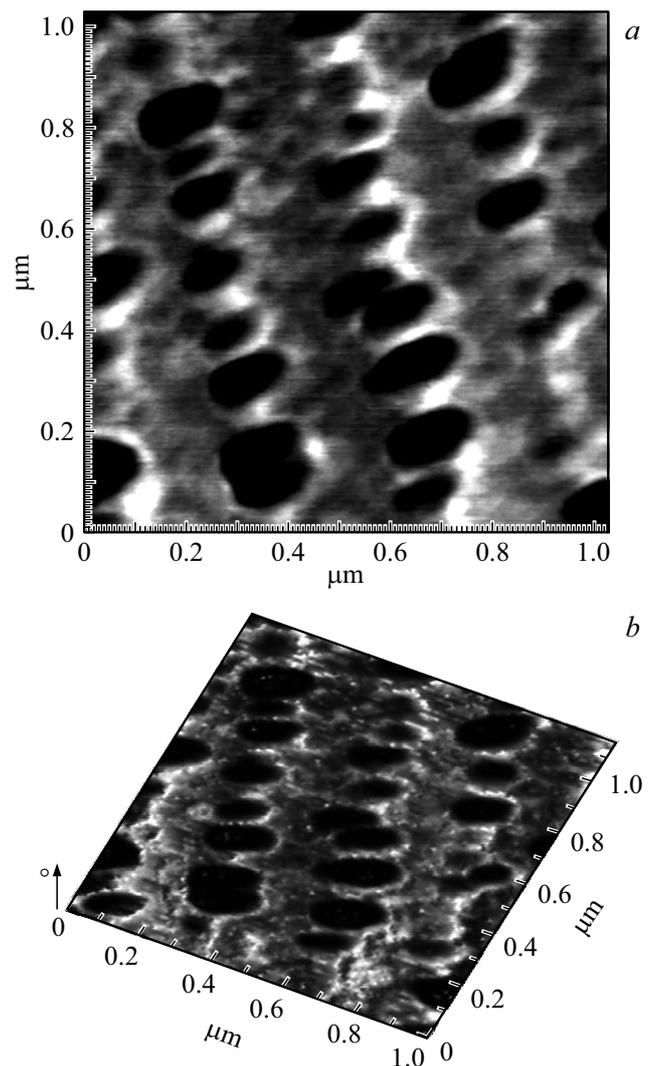


Рис. 3. Полученные с помощью атомно-силовой микроскопии изображения (режим фазового контраста) осадка золота на поверхности подложки (0001) сапфира с террасно-ступенчатой наноструктурой поверхности при $T = 570$ К. *a* — двумерное изображение, *b* — трехмерное изображение.

между ними, последние два члена, описывающие притяжение, будут превосходить первый член, описывающий взаимное кулоновское расталкивание. Предел упругости для кристаллических материалов находится в интервале $10-10^5$ N/cm², что достижимо при взаимодействии малого наноструктура с большим и их коалесценции.

Предлагаемая модель взаимодействия заряженных наноструктур на подложке представляет собой упрощение реальных процессов, вызывающих коалесценцию. Необходимо рассматривать коллективное взаимодействие наноструктур и влияние подложки. Наблюдения роста осадка показывают, что один акт коалесценции двух наноструктур вызывает процесс коалесценции соседних наноструктур. Это можно объяснить нарушением равновесия электростатических сил. В процессе

роста островков заряд на них пропорционально увеличивается и в итоге стекает через поверхность подложки.

Тот факт, что в отсутствие зарядов коалесценция наностроек протекает на более поздней стадии, позволил предположить наличие упругих сил их взаимодействия. Следует обратить внимание на возможность действия сил Казимира, которая детально изложена в обзоре [14]. Эффект заключается в наличии квантовой электромагнитной энергии нулевых колебаний. Так, на единицу площади двух проводящих плоскопараллельных пластин, находящихся на расстоянии a , сила притяжения $F = (\pi^2/240)(hc/a^4)$. Для пластин площадью 1 cm^2 при $a = 0.5 \mu\text{m}$ экспериментально определена $F \approx 0.2 \cdot 10^{-5} \text{ N}$, что совпадает с вычисленной величиной. Для проводящих сферических наностроек радиуса r вычислена их энергия $\Delta E(r) \cong 0.09hc/2r$ [15]. Нельзя отрицать и действие других сил, например обусловленных полями напряжения.

Таким образом, в работе экспериментально изучены процессы взаимодействия наностроек золота при осаждении из пара в вакууме. Обнаружена зависимость поведения диффундирующих по поверхности подложки наностроек от заряда в осаждаемом паре. В присутствии заряда слияние наностроек золота и резкое увеличение их размеров наблюдаются по достижении толщины $\sim 2 \text{ nm}$. При удалении заряда на этой стадии наблюдается замедление роста наностроек. В экспериментах с использованием подложек с развитой поверхностью обнаружена корреляция морфологии осадка с элементами геометрического рельефа поверхности.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН в части „получения исследовательских образцов“ и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 16-29-11763) в части „обсуждения модели поведения наностроек“ с использованием оборудования ЦКП ИК РАН „Структурная диагностика материалов“.

Список литературы

- [1] Анищик В.М., Борисенко В.Е., Жданок С.А., Толочко Н.К., Федосюк В.М. Наноматериалы и нанотехнологии. Минск: Изд. центр БГУ, 2008. 375 с.
- [2] Старостин В.В. Материалы и методы нанотехнологии. М.: Бином, 2008. 432 с.
- [3] Ремпель А.А. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 5. С. 474–500.
- [4] Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Изд-во АН СССР, 1945. 425 с.
- [5] Kardovsky A.V., Anashkina E.I., Chichigina O.A., Valenti D., Spagnolo B. // J. Stat. Mech. 2016. N 3. P. 033211.
- [6] Rhodin T.N., Walton D. Nucleation and growth process in solid surface. Park Ohio, 1963. 259 p.
- [7] Darling D.F., Fild D.O. // Surf. Sci. 1972. V. 32. P. 147–152.
- [8] Einax M., Dieterich W., Maass Ph. // Rev. Mod. Phys. 2013. V. 85. P. 921–939.
- [9] Perez A., Bardotti L., Prevel B. // New J. Phys. 2002. V. 4. P. 1–12.
- [10] Zanghi J.C., Métois J.J., Kern R. // Phil. Mag. A. 1975. V. 31. P. 743–755.
- [11] Муслимов А.Э., Асадчиков В.Е., Буташиин А.В., Власов В.П., Дерябин А.Н., Рошин Б.С., Сульянов С.Н., Каневский В.М. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 5. С. 709–717.
- [12] Айранетов А.Ш., Власов В.П., Чудаков В.С. // ФТТ. 1976. Т. 18. В. 3. С. 1258–1261.
- [13] Dove D.B. // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. P. 2785–2786.
- [14] Мостепаненко В.М., Трунов Н.Я. // УФН. 1988. Т. 156. № 3. С. 385–426.
- [15] Boyer T.H. // Phys. Rev. 1968. V. 174. P. 1764–1776.