

Муслимов Арсен Эмирбегович

**ВЛИЯНИЕ РЕЛЬЕФА ПОДЛОЖЕК ЛЕЙКОСАПФИРА НА
ПРОЦЕССЫ РОСТА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК ТЕЛЛУРИДА
КАДМИЯ И ЧАСТИЦ ЗОЛОТА**

Специальность 01.04.18 – «Кристаллография, физика кристаллов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Москва 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук.

Научный руководитель: Кандидат физико-математических наук
Каневский Владимир Михайлович

Официальные оппоненты: Доктор физико-математических наук,
профессор Гиваргизов Евгений Инвиевич

Доктор физико-математических наук
Белогорохов Александр Иванович

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук
Центр фотохимии РАН, г.Москва

Защита состоится «_____» _____ 2012 г. в __ часов__ мин. на заседании диссертационного совета Д 002.114.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук по адресу: 119333, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИК РАН.

Автореферат разослан “ “ января 2012 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 002.114.01
кандидат физико-математических наук

Каневский В.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Развитие микроэлектроники требует постоянного уменьшения размеров функциональных элементов и изделий. Переход к наноразмерам сопряжен со значительными технологическими трудностями, связанными, в частности, с процессами фотолитографии, где до сих пор используется видимый свет (с длиной волны порядка одного микрона). В настоящее время в этих процессах ценой значительных усилий удалось превзойти дифракционный предел, но перспективы дальнейшей миниатюризации не очевидны. Трудности возрастают, когда материалы, обладающие нужными электрическими и оптическими свойствами, различаются по параметрам кристаллической ячейки. Это значительно усложняет процессы эпитаксиального нанесения. Возможности использования графоэпитаксии (искусственной эпитаксии) [1] при этом ограничены, поскольку этот метод не позволяет пока получить элементы субмикронного размера. Применение методов ионного (или электронного) травления ограничено размерами обрабатываемых поверхностей - десятки или, в лучшем случае, сотни микрон. Одним из решений проблемы является использование наноструктурированной поверхности подложечных монокристаллов. Применение таких подложек могло бы стать весьма перспективным, в частности, для нанесения пленок полупроводниковых материалов с сохранением высокого структурного совершенства даже при сравнительно большом несоответствии параметров решёток (графоэпитаксия, реализованная на наноуровне). Кроме того, наноразмерный рельеф подложки можно использовать как эффективный шаблон для самоорганизации металлических нанокластеров [2], которые сегодня находят широкое применение в оптических устройствах [3]. Поэтому весьма актуальны исследования, связанные с созданием наноструктурированных подложечных монокристаллов и их использованием при эпитаксиальном наращивании полупроводниковых и металлических пленок.

Цель работы:

Исследование влияния рельефа наноструктурированных подложек лейкосапфира на процессы получения полупроводниковых и металлических пленок.

В соответствии с поставленной целью были решены следующие задачи:

1. Исследование процессов образования наноструктурированной поверхности монокристаллических подложек лейкосапфира.
2. Изучение влияния рельефа лейкосапфировых подложек на совершенство наносимых на них эпитаксиальных слоев теллурида кадмия.
3. Изучение условий создания золотых покрытий на поверхности наноструктурированных лейкосапфировых подложек.

Научная новизна работы

1. Впервые исследовано влияние внешних воздействий на процесс получения наноструктурированной поверхности монокристаллического лейкосапфира с заданным периодом и высотой ступеней.
2. Впервые проведены исследования эпитаксиального роста пленок теллурида кадмия на подложках лейкосапфира с наноструктурированной поверхностью. Обнаружен рост эпитаксиальных слоев высокой степени совершенства на ранних стадиях при наличии ориентированного нанорельефа поверхности подложек. Предложен возможный механизм роста и доказана связь рельефа поверхности подложки и растущего слоя.
3. Впервые получены наноансамбли частиц золота на структурированной подложке лейкосапфира. Выявлены морфологические особенности формирования таких ансамблей в зависимости от последующей температуры обработки.
4. Для визуализации наночастиц металла на поверхности диэлектрика с наноразмерным рельефом был развит метод фазового контраста атомно-силовой микроскопии.

Практическая значимость работы

Разработанный способ получения наноструктурированных подложек лейкосапфира и методика получения гетероэпитаксиальных пленок теллурида кадмия с узким переходным слоем 7 нм могут быть применены для создания высококачественных элементов для микроэлектроники. Разработанная методика, позволяющая идентифицировать наночастицы золота на лейкосапфире, в перспективе может применяться для фазового анализа низкоразмерных систем.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Способ получения рельефных подложек лейкосапфира с заданными параметрами (период и высота ступеней) путем среза относительно базисной грани (0001) лейкосапфира, сверхгладкой химико-механической полировкой до

значения шероховатости 0,2-0,3 нм и отжигом в интервале температур 1000-1400°С в течение 1 часа.

2. Результаты исследований эпитаксиального роста пленок теллурида кадмия на подложках лейкосапфира с наноструктурированной поверхностью (изучение механизма роста, обнаружение связи шероховатости поверхности пленки и растущего слоя), полученные с использованием методов зондовой микроскопии в совокупности с методами дифракции быстрых электронов.

3. Результаты экспериментов по формированию структурированных ансамблей наночастиц золота путем напыления тонких слоев золота на профилированные подложки лейкосапфира и дальнейшего термического отжига при различных температурах.

4. Идентификация наночастиц золота на рельефной поверхности лейкосапфира может быть осуществлена методом фазового контраста атомно-силовой микроскопии в совокупности с методами контактной атомно-силовой спектроскопии.

Достоверность результатов.

Достоверность результатов и выводов диссертации обоснована воспроизводимостью результатов получения наноструктурированных подложек лейкосапфира с заданными параметрами (период и высота ступеней), воспроизводимостью процессов получения гетероэпитаксиальных пленок CdTe на подложках лейкосапфира, обеспеченной прецизионным контролем параметров проведения процессов (температура, давление), а также проведением экспериментов на сертифицированных приборах (использование зондовых микроскопов Solver PRO-M, Ntegra Aura), использованием комплекса программ обработки данных, входящих в программное обеспечение приборов.

Апробация работы.

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на: конференции EXMATEC 06, Испания, 14-17 мая 2006 г.; XIII Национальной конференции по росту кристаллов НКРК-2008, Москва, 17-21.11.2008.; Ежегодной конференции по актуальным вопросам теоретической и прикладной биофизики, физики и химии, БФФХ-2010, Севастополь. 2010; 10 th European Conference on Non-destructive Testing, Moscow, 2010, June 7-11; IV Всероссийском форуме студентов, аспирантов и молодых ученых "Наука и инновации в технических университетах", Санкт-Петербург, 25-28 сентября 2010 г.; IX Национальной конференции по росту кристаллов (НКРК 2010), Москва, 6-10

декабря 2010 г.; 5-м международном научном семинаре «Современные методы анализа дифракционных данных», 12-16 сентября 2011, Великий Новгород; VIII Национальной конференции "Рентгеновское, синхротронное излучение, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии", РСНЭ - НБИК 2011, Москва, 14-18 ноября 2011 г.

Личный вклад автора. Автором лично проведен обзор литературных источников и систематизированы данные по получению наноструктурированных кристаллов и нанесению на них полупроводниковых (CdTe) и металлических (Au) пленок; проведены эксперименты по подбору параметров внешних воздействий для получения наноструктурированного монокристаллического лейкосапфира, исследованы условия роста пленок CdTe и режимов получения упорядоченных ансамблей наночастиц золота. Автором развита методика фазового контраста зондовой микроскопии, позволяющая контрастнее визуализировать наноразмерные объекты. Совместно с научным руководителем сформулирована цель работы, проведено обсуждение и обобщение полученных в диссертации данных, осуществлена интерпретация результатов.

Публикации. Результаты диссертации опубликованы в 15 работах соискателя, из них 3 статьи в изданиях, входящих в утвержденный ВАК перечень ведущих рецензируемых научных изданий.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка работ по материалам диссертации и списка литературы. Объем диссертации составляет 108 страниц текста, включая 59 рисунков, 6 таблиц и 123 ссылки.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении приводится обоснование актуальности темы диссертационной работы, сформулирована ее цель и задачи, показана научная новизна и практическая значимость проведенных исследований, представлены основные научные положения, выносимые на защиту.

Глава 1 посвящена литературному обзору методов получения подложечных кристаллов с наноструктурированной поверхностью, в частности, подложек лейкосапфира, а также нанесению пленок CdTe и золота. Глава состоит из трех разделов.

В разделе 1.1. приведены данные по получению наноструктурированной поверхности кристаллов кремния, NaCl, LiF, MgO и обсуждается вопрос об

использовании лейкосапфира с такой поверхностью, как наиболее перспективного подложечного материала для микроэлектроники. Проанализированы данные по получению лейкосапфира с наноструктурированной поверхностью и показана необходимость проведения систематических исследований на воздухе и в условиях вакуума. В разделе 1.2. обсуждается перспективность использования совершенных пленок CdTe в качестве детекторов рентгеновского и γ -излучения, приведен обзор данных по нанесению пленок теллурида кадмия на подложки лейкосапфира. В разделе 1.3 описываются методы получения ансамблей частиц золота на подложках лейкосапфира и их оптические применения.

В главе 2 описаны основные методы атомно-силовой микроскопии (АСМ), применявшиеся в работе. Также проводится систематизация результатов лабораторной технологии получения наноструктурированных пластин лейкосапфира.

Глава состоит из трех разделов. В разделе 2.1. дается описание приборов для проведения исследований методами зондовой микроскопии. Рассмотрен режим полуконтактной топографии, позволяющий на каждом этапе механической и термической обработки пластин получать топографические данные для визуализации рельефа поверхности и определять по топографическому сечению его параметры: ширину террас ступеней и их высоту. В разделе 2.2. описана методика фазового контраста, применяемая для распознавания участков различной химической природы. Данная методика позволяет визуализировать фазовый состав поверхности, а для количественной идентификации фаз привлекаются адгезионная спектроскопия и исследование сил упругости. Раздел 2.3 начинается с описания методов анализа статистических свойств поверхности и сопоставления различных методик в оценке шероховатости поверхности. Далее дается описание лабораторного оборудования для термической обработки пластин и приводятся результаты исследований.

Эксперименты показывают, что необходимым условием получения наноструктурированной поверхности лейкосапфира является минимальная шероховатость пластин 0,2-0,3 нм после всех стадий химико-механической полировки. Величина 0,2 нм коррелирует со значением 0,22 нм, соответствующим минимальному расстоянию между плотноупакованными кислородными слоями в направлении [0001] кристалла лейкосапфира.

Для наноструктурированных лейкосапфировых пластин, получаемых в результате отжига на воздухе при 1000°C, как правило, выполняется следующее соотношение между параметрами рельефа и углом разориентации:

$$h = d \times \operatorname{tg}\alpha, \quad (1)$$

где h - высота ступеней, кратная величине 0,22 нм, d - ширина ступеней и α - угол разориентации пластины.

Отжиг на воздухе при 1400°C пластин с разориентацией $< 3^\circ$ приводит к нарушению регулярности структур, поэтому повышение температуры отжига на пластинах с такой разориентацией нецелесообразно.

Полученные, в результате выполненных экспериментов, температурные диапазоны отжига на воздухе лейкосапфировых пластин для получения наноструктурированной поверхности с требуемыми параметрами приведены в табл. 1.

Таблица 1. Зависимость высоты ступеней наноструктурированной поверхности лейкосапфира от температуры отжига на воздухе и угла разориентации. Время отжига 1 час.

Угол разориентации пластин, град	Высоты ступеней (нм) при различных температурах отжига T , °C		
	$T=1000$	$T=1200$	$T=1400$
0,03	0,22	-	
0,1	0,22	0,22	
0,2	0,22	-	
0,3	0,22	1-3	
0,5	0,22	0,4-2,2	
1,0	-	0,4-1,2	
3,0	-	1-2	2-7
5,0	-	1-5	1,5-5,5

Для расширения возможностей получения наноструктурированных сапфировых пластин проведены эксперименты по вакуумному отжигу. Температура вакуумного ($P_{осм} \sim 0,13$ Па) отжига варьировалась в диапазоне 1000-1200°C. Результаты экспериментов по вакуумному отжигу приведены в табл. 2.

Таблица 2. Зависимость высоты ступеней наноструктурированной поверхности лейкосапфира от температуры отжига в условиях вакуума ($P_{осм} \sim 0,13$ Па) и угла разориентации. Время отжига 1 час.

Угол разориентации пластин α , град	Высоты ступеней h (нм) при различных температурах отжига T, °C		
	T=1000	T=1100	T=1200
0,1	0,22	0,22	0,22
0,2	0,22	-	0,4-0,8
0,3	0,22	-	0,8-1
0,5		1,5-2	0,8
1,0		0,2-0,4	1

В завершение раздела 2.3 дается анализ результатов экспериментов по получению наноструктурированных сапфировых пластин и качественная интерпретация данных. Исследования процессов получения наноструктурированной поверхности на пластинах различной разориентации относительно плоскости (0001) (Табл.1 и 2) показывают, что при малой разориентации ($\alpha < 0,1^\circ$) не происходит укрупнения ступеней при увеличении температуры до 1200°C, а для больших углов ($\alpha > 1^\circ$) процессы рекристаллизации поверхности с образованием регулярных наноструктур проходят при температурах $> 1200^\circ\text{C}$.

Как показывают данные АСМ (рис.1) на поверхности подложек уже после полировки имеются вполне различные структуры. Повышение температуры пластины приводит к росту амплитуды колебаний атомов кристалла лейкосапфира, в том числе и поверхностных атомов.

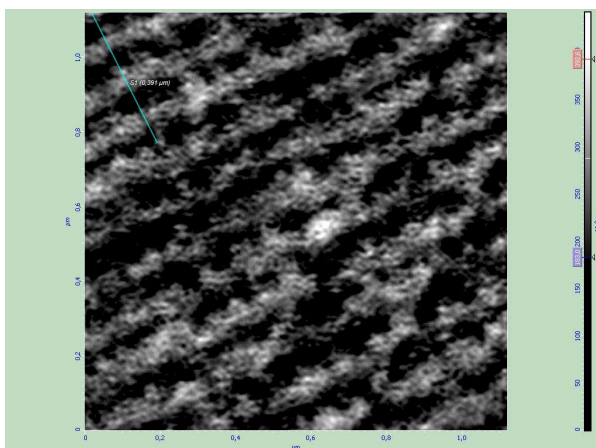


Рис 1. АСМ изображение поверхности пластины после химико-механической полировки.

Поверхностные атомы, в особенности атомы на «ступенях», относительно свободны по сравнению с атомами в объеме кристалла, их мобильность в плоскости поверхности при повышении температуры возрастает, и при достижении температуры ~ 1000 °С они мигрируют за счет поверхностной диффузии в направлении ступеней. Тем самым формируется уже достаточно правильная и регулярная ступенчатая структура из одного слоя высотой $\sim 0,22$ нм плотно упакованных атомов кислорода и соответственно расположенных атомов алюминия [4]. Такое присоединение атомов к ступени с уменьшением длины ребра ступени (и площади торца ступени) энергетически выгодно, поскольку приводит к уменьшению поверхностной энергии кристалла. При увеличении температуры отжига более 1000 °С интенсивность осцилляций атомов увеличивается, что приводит к увеличению вероятности перескоков атомов с торцов ступеней в вакантные положения равновесия на поверхности нижележащей террасы. В целом, увеличивается амплитуда осцилляций границы терраса – ступень параллельно поверхности террас. От разрыва, приводящего к образованию изолированных островков, линию ступеней удерживают силы типа «поверхностного натяжения», действующие в направлении уменьшения поверхностной энергии системы. Когда амплитуда осцилляций достигает половины ширины террас, начинается взаимодействие торцов ступеней соседних террас и возможно образование зародышей террас с высотой ступени $0,22 \times 2$ нм и рост таких и более крупных

террас по механизму типа “Zipper-like” [5]. Характерные для этого механизма точки соединения трех ступеней можно наблюдать на АСМ-изображении (рис.2). Увеличение ширины террас и высоты ступеней энергетически выгодно, поскольку при этом происходит уменьшение суммарной длины ребер ступеней и, как следствие, уменьшение поверхностной энергии кристалла [6].

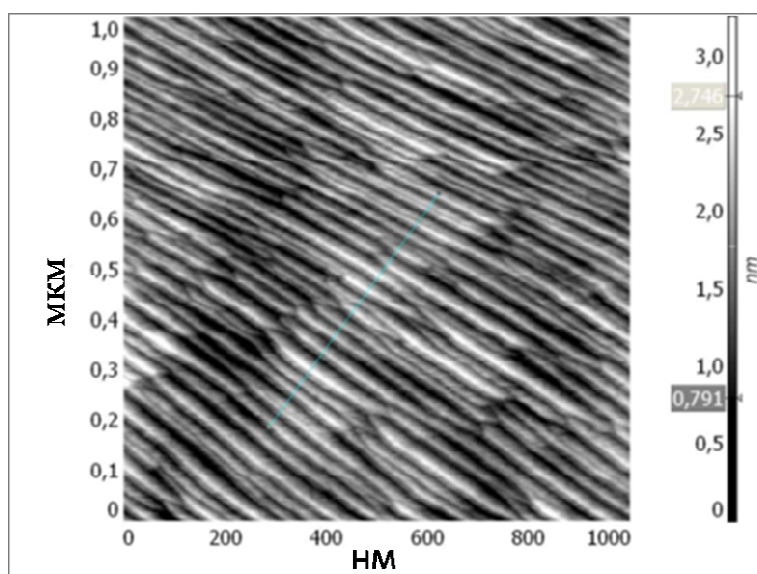


Рис. 2. АСМ изображение поверхности лейкосапфировой пластины с разориентацией 5,0° после отжига при 1200°C на воздухе. Временя отжига 1 час.

Если террасы очень широки (125 нм и более), то соседние ступени не могут взаимодействовать для слияния в более крупные ступени, и по-видимому, это обстоятельство препятствует укрупнению регулярных наноструктур на пластинах с малой разориентацией ($\alpha < 0.1^\circ$) при температурах $< 1200^\circ\text{C}$. На пластинах с большой разориентацией ($\alpha > 1^\circ$), где ширина террас и, соответственно, расстояние между ступенями значительно меньше (не более 13 нм), существенный и определяющий вклад в поверхностную энергию вносит энергия взаимодействия ступеней [7]. Сильное взаимодействие соседних ступеней препятствует образованию регулярных наноструктур на поверхностях пластин с разориентацией $\alpha > 1^\circ$ в температурном диапазоне 1000-1200°C. При температурах $> 1200^\circ\text{C}$ оказывается энергетически выгодным образование сразу крупных ступеней вместо последовательного образования террас с высотой ступеней 0,22 x 2 нм; 0,22 x 3 нм; 0,22 x 4 нм.

Отжиг до 1200°C в высоком вакууме ($P_{\text{отм}} \sim 1,3 \times 10^{-3}$ Па), вероятно, приводит к обеднению поверхности кислородом и нарушению стехиометрии оксида алюминия в приповерхностном слое [8]. При этом, на поверхности возникают структуры отличные от структуры лейкосапфира симметрией. Именно эта

структурная перестройка препятствует образованию и укрупнению ступеней при отжиге в высоком вакууме при 1200°C.

Глава 3 состоит из трех разделов. В разделе 3.1. описывается схема эксперимента по гетероэпитаксии пленок CdTe на подложках лейкосапфира методом молекулярно-лучевой эпитаксии. В разделе 3.2. приводятся данные исследования методами АСМ и дифракции электронов эпитаксиального роста пленок теллурида кадмия на трех типах подложек лейкосапфира: (I) после химико-механической полировки, (II) после химико-механической полировки и отжига в вакууме в течение часа, (III) после химико-механической полировки и отжига на воздухе в течение часа. Параметры сапфировых подложек и характеристики исследованных пленок CdTe приведены в табл. 3.

Таблица 3. Зависимость структуры пленок CdTe от условий получения подложек лейкосапфира.

Тип подложки	Угол разориентации пластин α , град	Температура отжига T, °C	Параметры рельефа (d-период, h-высота)	Структура пленки
I	0,1		Четких ступеней нет	Поликристаллическая плёнка
I	0,3		Четких ступеней нет	Поликристаллическая плёнка
II	0,2	1200	h=0,4; d=150	Поликристаллическая плёнка
II	0,3	1000	Нерегулярные ступени, h=0,4; d=100-200	Поликристаллическая плёнка
II	0,5	1180	Четких ступеней нет	Поликристаллическая плёнка
III	0,5	1000	h=0,8; d=100	Эпитаксиальная плёнка
III	0,5	1200	h=0,2; d=20	Эпитаксиальная плёнка
III	1	1000	h=0,7; d=50	Эпитаксиальная плёнка
III	1	1000	Четких ступеней нет	Поликристаллическая плёнка

На поверхности подложек, прошедших лишь химико-механическую полировку, вырастают неориентированные поликристаллические пленки теллурида кадмия (рис. 3), имеющие кубическую структуру типа сфалерита. Этот результат согласуется с литературными данными.

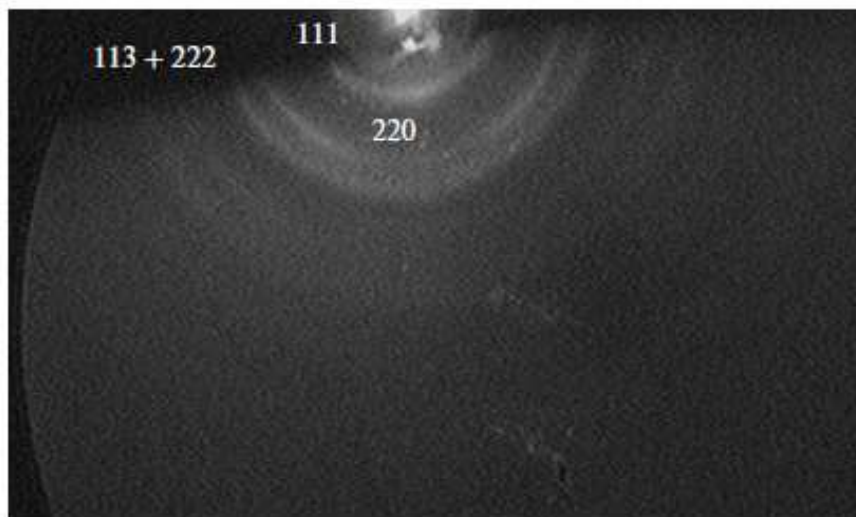


Рис. 3. Электронограмма пленки CdTe на подложке типа I.

Отсутствие эпитаксиального роста объясняется тем, что после полировки на поверхности подложек имеется нарушенный слой (скопления вакансий, смещенные атомы), которые препятствуют ориентированному зарождению и росту пленок. Однако нарушенный слой не выявляется методом дифракции электронов высокой энергии на отражение, при котором захватываются более глубокие слои.

На подложках лейкосапфира, отожженных в вакууме (тип II), наблюдался рост поликристаллических пленок, как и на образцах после полировки. Это может быть объяснено нарушением стехиометрии оксида алюминия в приповерхностном слое, поскольку поверхность в процессе отжига в вакууме обедняется кислородом [8]. Результаты работы [9], в которой наблюдалась смена эпитаксиального роста пленок теллурида кадмия на неориентированный рост при нанесении монослоя алюминия на подложку Al_2O_3 , подтверждают данное объяснение.

На сапфировых подложках, подвергнутых отжигу на воздухе и содержащих систему гладких террас и ступеней (тип III), имел место эпитаксиальный рост

теллурида кадмия с ориентацией кристаллитов плоскостью (111) параллельно подложке (рис. 4) с соблюдением следующих ориентационных соотношений:

$$(111) [1\bar{1}0]\text{CdTe} \parallel (0001)[11\bar{2}0]\text{Al}_2\text{O}_3.$$

Известно, что отжиг на воздухе не меняет стехиометрию и структуру приповерхностного слоя лейкосапфира [4]. Это создает оптимальные условия для эпитаксии теллурида кадмия.

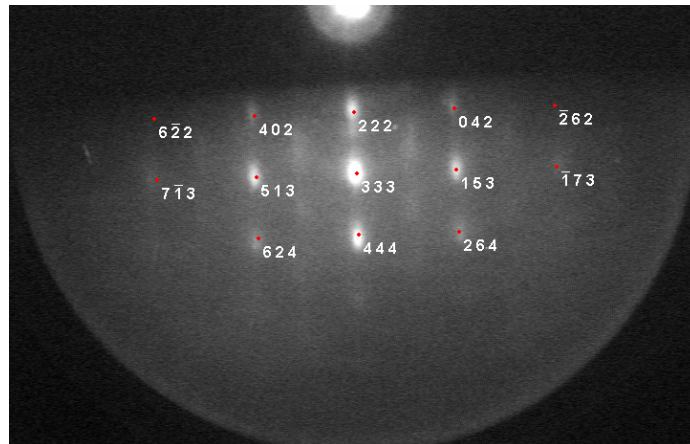


Рис. 4. Электронограмма эпитаксиальной пленки CdTe на подложке, отожженной в течение часа на воздухе при 1000°C.

АСМ изображение поверхности таких пленок показывает, что они состоят из кристаллитов с латеральными размерами около 50 нм (рис. 5).

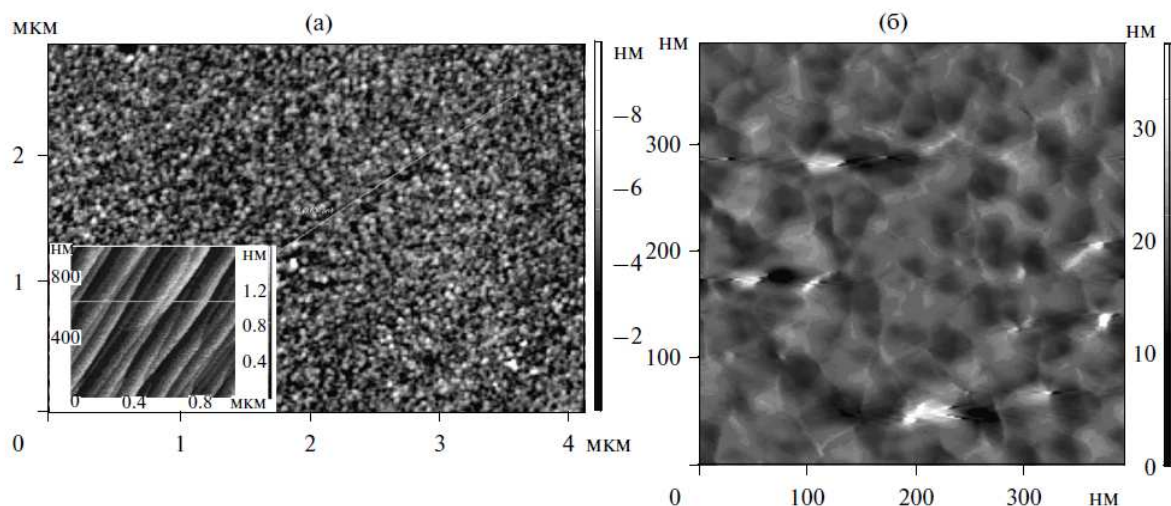


Рис. 5. АСМ изображения поверхности эпитаксиальной пленки CdTe на подложке, отожженной на воздухе при 1000°C. Показаны области 3 × 4 мкм (а) и 0.4 × 0.4 мкм (б). На врезке – исходная поверхность подложки (1 × 1 мкм).

В разделе 3.3, приведены результаты исследований начальных стадий роста пленок CdTe, полученные с использованием метода АСМ, и обсуждается возможный механизм роста пленки. Формирование зарождающейся пленки (рис. 6,а) происходит по механизму, предполагающему значительно более сильную связь осаждаемых атомов между собой, чем с подложкой (слабая адгезия атомов растущего кристалла к подложке). Об этом свидетельствует непосредственное образование двумерных, а потом и трехмерных зародышей. Такой механизм роста конденсата на атомно-гладкой плотноупакованной грани, в нашем случае это плоскость (0001) подложки лейкосапфира, соответствует механизму роста Фольмера-Вебера (островковый рост) [10].

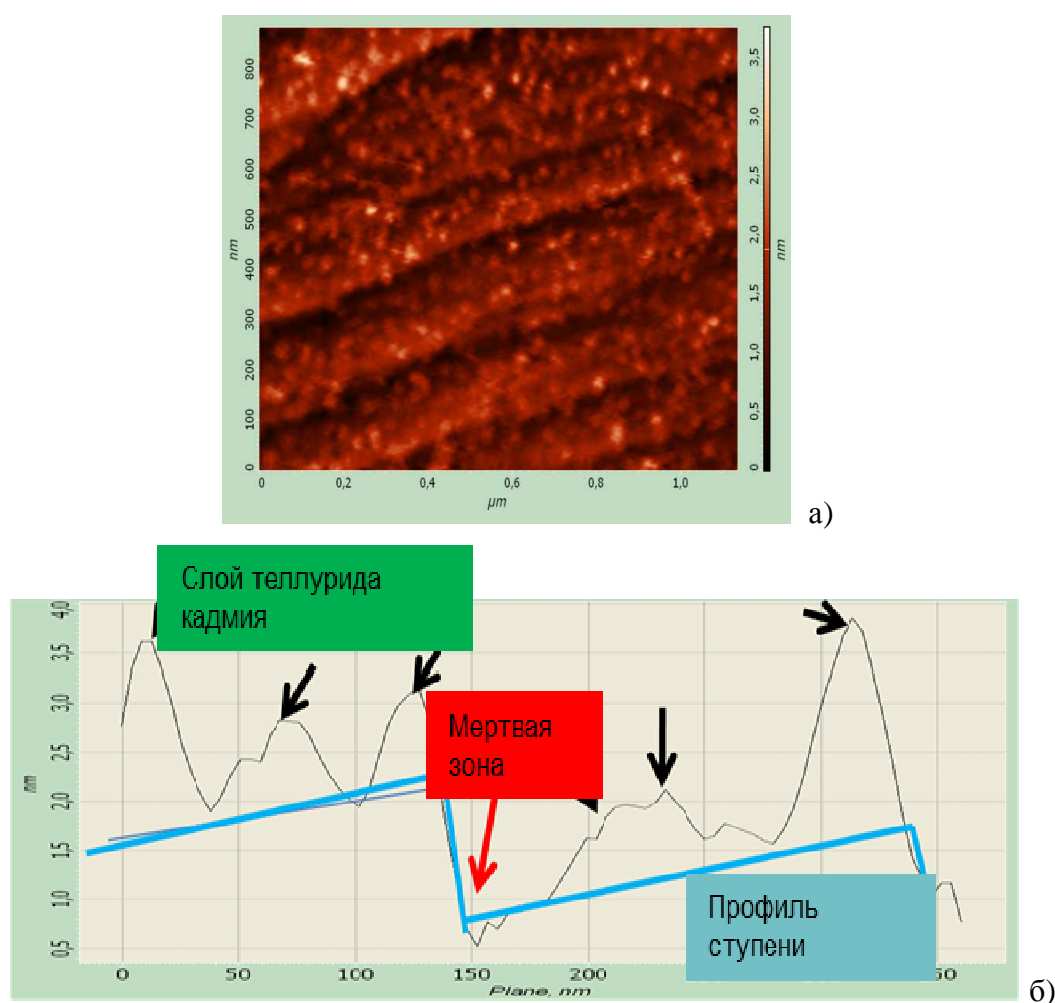


Рис 6. АСМ изображение(а) и профиль сечения(б) на начальной стадии роста пленки CdTe на лейкосапфире, отожженном на воздухе при 1000°C. Время отжига 1 час.

Центрами зародышеобразования, как видно из рис.6а, являются множество дефектов на поверхности атомно-гладких террас и, в меньшей мере, входящие углы ступеней (рис.6,б). Это подтверждает результаты работы [11], в которой такое поведение адатомов объясняется электрическим взаимодействием со ступенями с

образованием мертвых зон. На следующем этапе роста идет разрастание первичных островков и образование вторичных центров, в основном, на дефектах поверхности. Первичные островки разрастаются за счет слияния самих островков, а также путем присоединения диффундирующих по поверхности атомов, поступающих из пара. У островков отсутствует преимущественная ориентация, что по дифракции электронов наблюдается как аморфный слой. Полное их слияние (рис.7) происходит при толщине слоя около 7 нм, после чего начинается ориентированный рост.

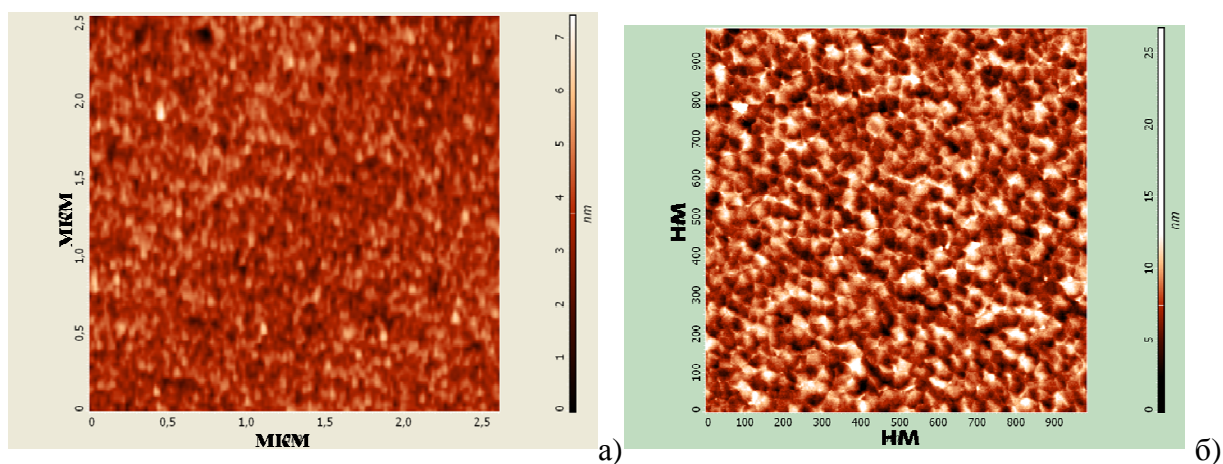


Рис 7. АСМ изображения слоев теллурида кадмия толщиной 7 нм (а) и 13 нм (б) на подложке лейкосапфира.

Дальнейший рост монокристаллической пленки подтверждается электроннографически (рис.4). Указанные на рис. 7 толщины определялись по канавке, нанесенной индентором. В ходе экспериментов были получены эпитаксиальные пленки с узким переходным слоем толщиной около 7 нм. Это, по-видимому, связано с нанорельефом поверхности подложки, способствовавшему зародышеобразованию.

В этом же разделе приведены результаты исследований связи рельефа подложки и строения нанесенного слоя. Методом зондовой микроскопии были получены топографические данные поверхности подложки и пленки на различных этапах роста. По этим данным проводилось построение функции спектральной плотности мощности высот шероховатости (PSD-функция) и анализировался пик, определяющий параметр периодической структуры [12].

Результаты обработки показали, что до толщин около 7 нм периодичный нанорельеф подложки передается растущей пленке (рис. 8).

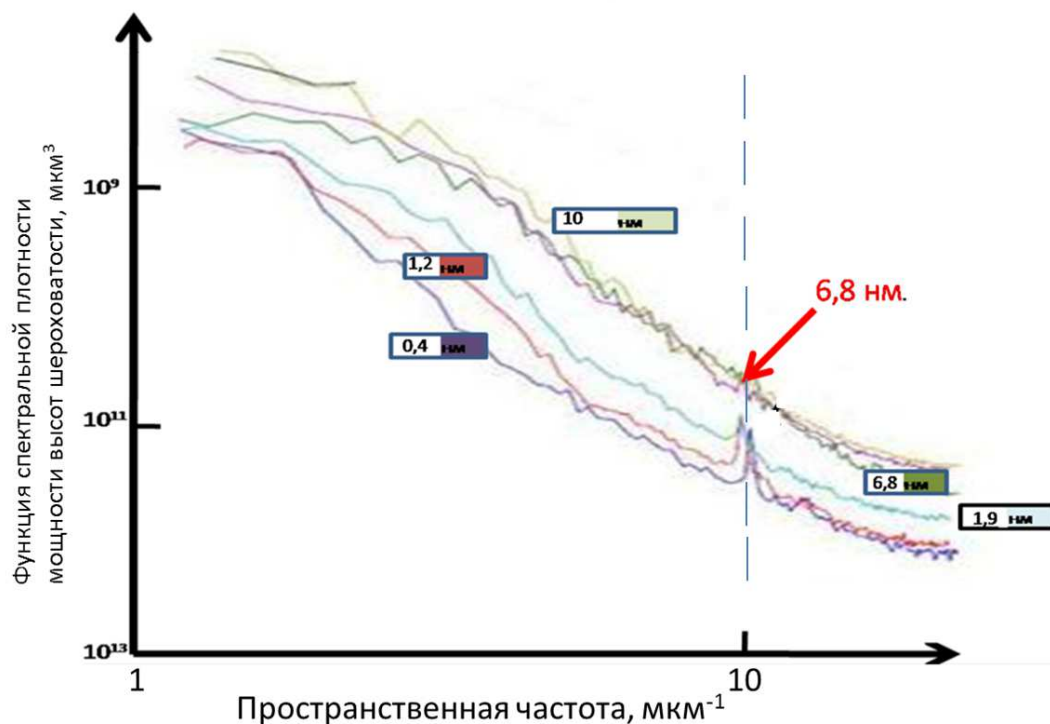


Рис 8. Кривые PSD-функции, построенные по данным АСМ для пленок различной толщины.

Глава 4 посвящена получению упорядоченных ансамблей частиц золота на подложках лейкосапфира с наноструктурированной поверхностью. Глава состоит из трех разделов. В разделе 4.1 описывается лабораторное оборудование, применяемое для этих целей, а также анализируется возможность получения структурированной фазы золота. В конце раздела обсуждается проблема диагностики наноразмерных металлических кластеров на диэлектрической подложке методами рентгеноспектрального анализа, растровой электронной микроскопии и зарядки диэлектрической подложки. Применен комплекс методов АСМ: методика фазового контраста для первоначальной визуализации исследуемого металлического покрытия и контактная спектроскопия, для идентификации [13] полученного покрытия. Показано, что использование методики фазового контраста для поверхности с развитым рельефом затруднено из-за привнесения паразитного сигнала в процедуру визуализации фазы металла. Решению этой задачи посвящен раздел 4.2. В рамках одномерной модели, рассматривающей взаимодействие зонда с поверхностью в направлении z ,

нормальном к поверхности подложки, рассчитан сдвиг фазы φ колебаний зонда в зависимости от диссипации его кинетической энергии E_{dis} .

$$\sin \varphi = \frac{A\omega}{A_0\omega_0} + \frac{QE_{dis}}{\pi k A A_c} \quad (2)$$

где A_0 и ω_0 – амплитуда и частота свободных колебаний кантилевера, A и ω – амплитуда и частота, регистрируемые в процессе эксперимента, Q – добротность.

Из уравнения (2) следует, что изменение фазы колебания при сканировании связано с локальной диссипацией энергии, изменением амплитуды и частоты колебаний зонда. Поэтому регистрация изменения фазы при сканировании неоднородной и рельефной поверхности (островковое металлическое покрытие) в режиме фазового контраста содержит паразитную составляющую, связанную с изменением амплитуды. Рассмотрим в отдельности слагаемые изменения фазы, связанные с неоднородностью механических свойств поверхности и с изменением амплитуды колебаний зонда при сканировании, вызванным перепадом рельефа. Слагаемое изменения фазы, связанное с изменением амплитуды, однозначно определяется приближением зонда к исследуемой поверхности (рис.9) [14]. Если просканировать в двух противоположных направлениях поверхность со ступенчатым рельефом, можно обнаружить изменения фазы колебаний зонда противоположного знака рис. 10 (стрелки № 1) при спуске и подъеме на ступень.

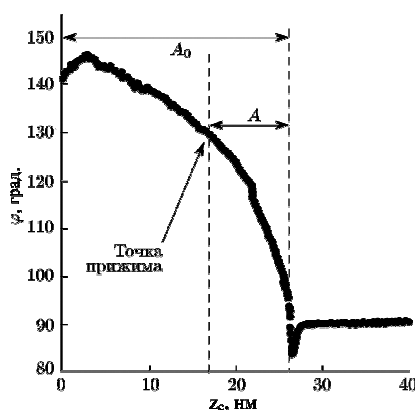


Рис.9. Изменение фазы колебания зонда при приближении к исследуемой поверхности [14].

В то же время изменение фазы, связанное с локальным изменением механических свойств поверхности, не зависит от направления сканирования (стрелки № 2 на рис. 10).

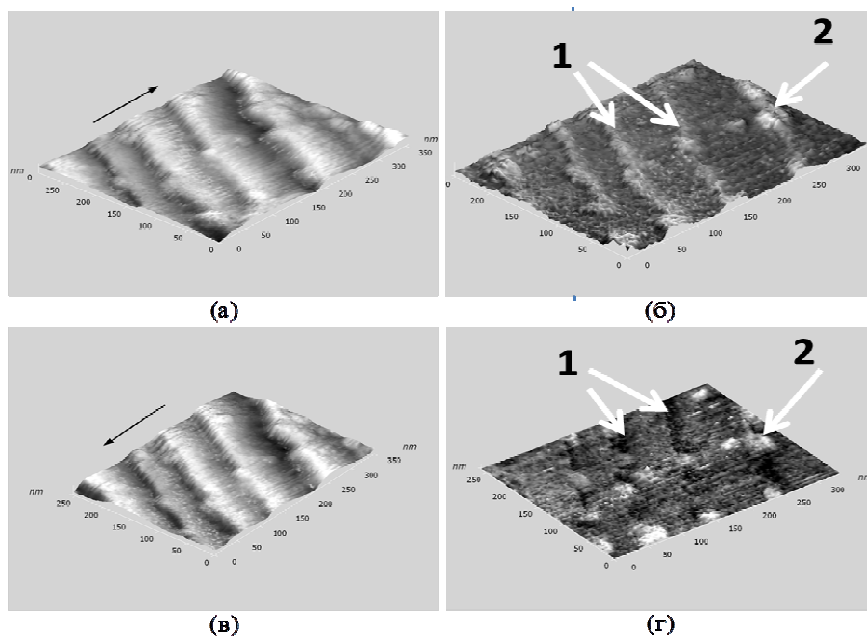


Рис.10. Топографическое изображение поверхности (а, в) и соответствующие ей картины фазового контраста (б, г) . Стрелки(а, в) указывают направление сканирования, стрелки 1 (б, г) указывают изменения фазы противоположных знаков, стрелки 2 (б, г) указывают изменения фазы одного знака.

Таким образом, сканируя в двух противоположных направлениях поверхность лейкосапфира с покрытием и суммируя изображения фазового контраста, мы взаимно уничтожаем паразитные составляющие, связанные с изменением амплитуды колебаний зонда, и одновременно повышаем контраст изображения частиц золота. По нашим данным контрастность изображения повышается в 1,5 раза (рис.11). В дальнейшем частицы золота идентифицируются методами контактной спектроскопии по методике, описанной в [13].

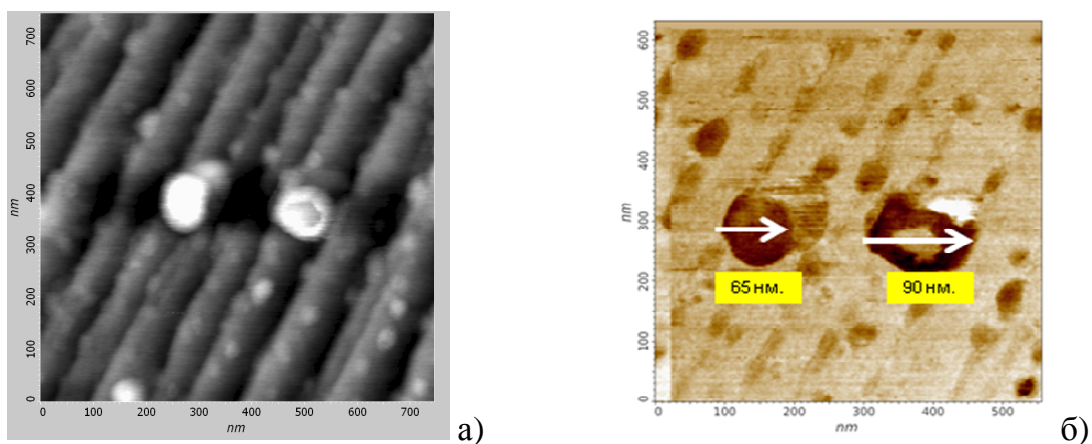


Рис.11. Топографическое изображение (а); суммарная (б) картина фазового контраста для частиц золота на сапфире.

В разделе 4.3 изучается морфология упорядоченной фазы золота на подложках лейкосапфира с наноструктурированной поверхностью в зависимости от температуры отжига, с использованием методик АСМ, описанных в разделе 4.2 . Пленка золота толщиной около 1-2 нм предварительно наносилась на подложку методом магнетронного напыления. Отжиг для всех температур осуществлялся в течение часа.

При отжиге (1 час) при 400 °С наблюдается сохранение сплошной пленки с образованием редких островков размерами примерно 20–30 нм (рис. 12).

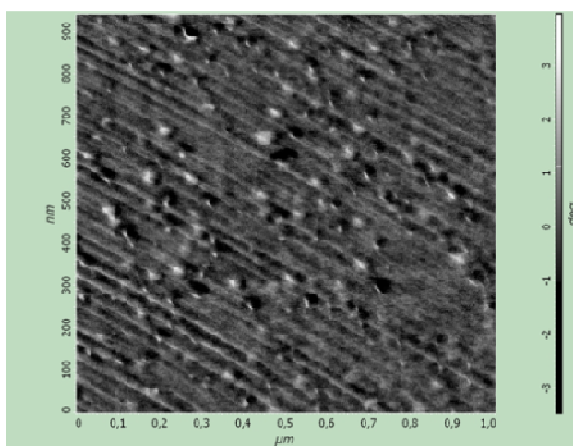


Рис. 12. АСМ изображение подложки с нанесенной пленкой золота после отжига при $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 час).

Дальнейший отжиг (1 час) до 600 °С приводит к более интенсивному образованию крупных островков (рис.13), ориентированных вдоль ступеней. Срастаясь, они образуют нити длиной 200–400 нм.

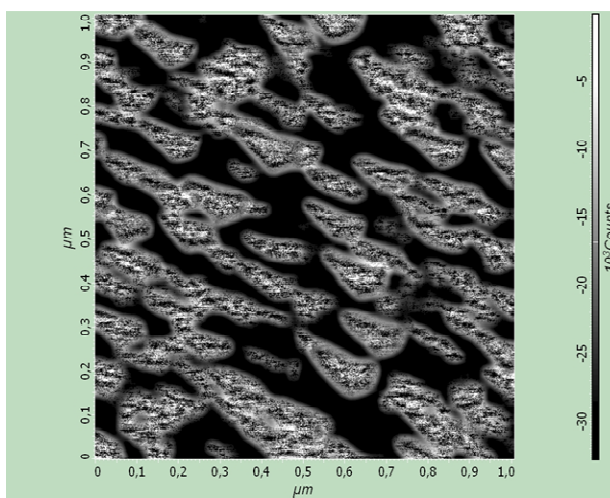


Рис. 13. АСМ изображение подложки с нанесенной пленкой золота после отжига при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 час).

Отжиг при 900°C полностью переводит пленку золота в структурированную фазу с образованием частиц высотой около 4–6 нм и диаметром 80–100 нм, соответствующему периоду ступени в месте локализации объекта (рис.14).

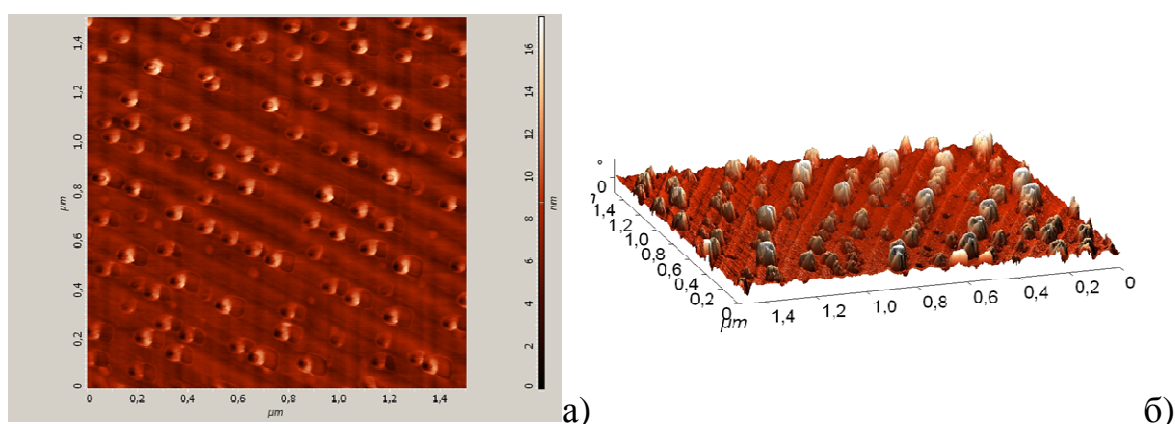


Рис. 14. АСМ изображения структурированных наночастиц золота на поверхности сапфира (а- двумерное, б- пространственное). Отжиг при $T=900^{\circ}\text{C}$ (1 час).

ВЫВОДЫ ДИССЕРТАЦИИ

1. Экспериментально показано, что для получения наноструктурированной поверхности, лейкосапфира величина шероховатости пластин после всех стадий химико-механической полировки должна быть не более 0,2-0,3 нм. Это значение коррелирует со значением 0,22 нм, соответствующим минимальному расстоянию между плотноупакованными кислородными слоями в направлении [0001] кристалла лейкосапфира. Систематизированы данные по способу получения в лабораторных условиях наноструктурированных сапфировых пластин, разориентированных относительно базисной плоскости (0001) в диапазоне углов $0,03-5^{\circ}$ при отжиге на воздухе и в вакууме $\sim 0,13$ Па, в диапазоне температур $900-1400^{\circ}\text{C}$.
2. Показано влияние условий получения и структуры поверхности лейкосапфировых подложек ориентации (0001) на совершенство пленок CdTe, наносимых методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Установлено, что только на подложках, отожженных на воздухе при температуре 1000°C и выше и на поверхности которых имеется система гладких террас и ступеней, растут эпитаксиальные пленки CdTe с кубической структурой типа сфалерита, ориентированные плоскостью (111) параллельно подложке.

3. Определена толщина переходного слоя 7-8 нм в гетероэпитаксиальных пленках теллурида кадмия на лейкосапфире, с применением методов зондовой микроскопии и электронографии. Из экспериментальных значений шероховатости следует, что нанорельеф подложки передается растущей пленке с ослаблением корреляции при увеличении ее толщины. При толщине пленки ~ 7 нм корреляция исчезает.
4. Повышен контраст изображения нанобъектов на поверхности с наноразмерным рельефом в 1,5 раза, путем модификации метода фазового контраста в атомно-силовой микроскопии (сканирование в режиме фазового контраста в противоположных направлениях и последующее наложение изображений). При использовании данной методики в совокупности с методикой определения локальных физических параметров (сила адгезионной связи и модуль упругости) можно идентифицировать нанобъекты с линейными размерами до 50 нм.
5. Установлено, что использование наноструктурированной подложки лейкосапфира в качестве шаблона для самоорганизации нанесенной пленки золота и последующая термическая обработка позволяют получать упорядоченные ансамбли наночастиц золота. При отжиге пленки золота толщиной около 1-2 нм, нанесенной на нанорельефную подложку получена следующая последовательность изменения строения пленок: при 400⁰С - начинается разрыв пленки с образованием мелких островков; при 500-600⁰С - начинается процесс срастания мелких островков атомов золота с образованием нитей длиной 200–400 нм; при 900⁰С – пленка полностью переходит в структурированное коллоидное состояние с размерами наночастиц 60-100 нм.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Шефталъ Н.Н.* Искусственная эпитаксия - Диатаксия (графоэпитаксия). Материалы электронной техники, ч. 1 - Физико-химические принципы методов синтеза, Новосибирск: Наука, 1983.- С. 83-102.
2. *Bennewitz R.* J. Phys. Condens. Matter. - 2006. - V.18. - P.417.
3. *Stewart M.E., Anderton C.R., Thompson L.B., Maria J., Gray S.K., Rogers J.A., Nuzzo R.G.* // Chem. Rev.- 2008.-V.108.- P. 494.
4. *Godin T.J., LaFemina J.P.* // Phys.Rev. B.- 1994.- V. 49.- № 11.-P. 7691.
5. *Van L.P., Kurnosikov O., Cousty J.* Evolution of step on vicinal (0001) surfaces of α -alumina // Surf. Sci. – 1998. - V. 411. - P. 263-271.

6. *Heffelfinger J.R., Carter C.B.* Mechanism of surface faceting and coarsening // *Surf. Sci.* – 1997. - V. 389. - P. 188-200.
7. *Shiratsuchi Y., Yamamoto M., Kamada Y.* Surface structure of self-organized sapphire (0001) substrates with various inclined angles // *Japanese J. Applied Physics.* – 2002. - V. 41. - P. 5719-5725.
8. *Renaud G., Villette B., Vilfan I., Bourret A.* // *Phys. Rev.Lett.*- 1994.- V. 73.- № 13.- P. 1825.
9. *Neretina S., Hughes R.A., Britten J.F. et al.* The role of substrate surface termination in the deposition of (111) CdTe on (0001) sapphire. // *Appl. Phys.A.*- 2009. -V. 96. -P. 429.
10. *Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М.* Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. – М.: Наука, 1972. – 320 с.
11. *Дистлер Г.И., Власов В.П., Герасимов Ю.М. и др.* Декорирование поверхности твердых тел. М.: Наука, 1976.- 111с.
12. *Прохоров И. А., Захаров Б. Г., Муслимов А.Э. и др.* Характеризация монокристаллических подложек лейкосапфира рентгеновскими методами и атомно-силовой микроскопией. // *Кристаллография.* -2011. -Т. 56, N 3. -С. 490 - 496.
13. *Дедков Г.В., Тегеев Р.И., Дедкова Е.Г.* Контактная силовая спектроскопия проводящих и не проводящих образцов в атмосферных условиях и водной среде. // *Нано- и микросистемная техника.*- 2007.- Т. 2.- С. 8.
14. *Щеглов Д.В., Латышев А.В.* Кинетический контраст в атомно-силовой микроскопии. // *ЖЭТФ.* -2008. -Т. 133. - № 2. - С. 271.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. *Муслимов А.Э., Волков Ю.О., Каневский В.М. и др.* Применение различных методик атомно-силовой микроскопии для детальной диагностики золотых нанопокровов на поверхности монокристаллического лейкосапфира. // *Кристаллография.*- 2011.- Т. 56. -N 3. - С. 545-554.
2. *Прохоров И. А., Захаров Б. Г., Муслимов А.Э., Каневский В.М., Асадчиков В.Е. и др.* Характеризация монокристаллических подложек лейкосапфира рентгеновскими методами и атомно-силовой микроскопией. // *Кристаллография.*- 2011.- Т. 56.- N 3. -С. 490-496.
3. *Михайлов В.И., Муслимов А.Э., Каневский В.М. и др.* Исследование молекулярно-лучевой эпитаксии теллурида кадмия на сапфире. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.*- 2011. -N 6.- С. 97-102.
4. *Kanevsky V.M., Muslimov A. E.* Growth, Structure, and Some Electrical Properties of Cadmium telluride Epitaxial Layers. Конференция EХМАТЕС 06, Испания, 14-17 мая 2006 г. Сб. тезисов. С.285.
5. *Асадчиков В.Е., Благоев А.Е., Муслимов А.Э. и др.* Создание и исследование регулярных наноразмерных структур на поверхности кристаллов лейкосапфира и иттрий-алюминиевого граната. Тезисы докладов XIII Национальная конференция по росту кристаллов НКРК-2008, Москва, 17-21.11.2008. С. 441.
6. *Асадчиков В.Е., Буташин А.В., Каневский В.М., Муслимов А.Э. и др.* Получение, исследование и испытание дифракционных решёток металлических нанопроводков на структурированной поверхности монокристаллического лейкосапфира. РСНЭ-НБИК 2009, Москва, 16-21 ноября 2009 г. Сб. тезисов. С.121.

7. *Коновко А.А., Андреев А.В., Асадчиков В.Е., Муслимов А.Э., Роцин Б.С. и др.* Разработка элементов для управления электромагнитным излучением в широком диапазоне энергий на базе оксидных соединений. Сборник тезисов итоговой конференции по результатам выполнения мероприятий ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно - технологического комплекса России на 2007-2012 годы» за 2009 г. Москва, 15-16 февраля 2010 г. С.15.
8. *Асадчиков В.Е., Буташин А.В., Волков Ю.О., Каневский В.М., Муслимов А.Э., Роцин Б.С., Коновко А.А., Шкуринов А.П., Смирнов И.С.* Получение, микроскопические и оптические исследования наноструктурированных подложек лейкосапфира и нанесенных металлических покрытий. БФФХ-2010, Севастополь, 2010. Сб. тезисов. С. 26.
9. *Asadchikov V.E., Muslimov A.E.* Investigatin of nanoscale profile of dielectric surface with the use of x-ray scattering technique. 10 th european conference on non-destructive testing. Moscow, 2010, june 7-11. P. 300.
10. *Асадчиков В.Е., Волков Ю.О., Каневский В.М., А.Э.Муслимов.* Получение наноструктур Au на поверхности монокристаллического лейкосапфира и их диагностика методами АСМ. Тезисы докладов IV Всероссийского форума студентов, аспирантов и молодых ученых. Санкт-Петербург, 25-28 сентября 2010 г. С. 235.
11. *Михайлов В.И., Буташин А.В., Муслимов А.Э. и др.* Особенности роста тонких пленок CdTe на подложках (0001) Al₂O₃. Тезисы докладов XIV Национальной конференции по росту кристаллов(НКРК 2010). Москва, 6-10 декабря 2010 г. С. 51.
12. *Муслимов А.Э., Каневский В.М., Асадчиков В.Е. и др.* Получение и исследование структурированной поверхности лейкосапфира. Труды 5-го международного научного семинара «Современные методы анализа дифракционных данных» Великий Новгород, 12-16 сентября 2011г. С. 163.
13. *Муслимов А.Э., Каневский В.М., Асадчиков В.Е. и др.* Применение наноструктурированных подложек лейкосапфира для получения регулярных металлических наноструктур. Пятый Всероссийский форум студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и инновации в технических университетах». Санкт-Петербург, 27 сентября-1 октября 2011г. Сб. тезисов. С. 165
14. *Муслимов А.Э., Каневский В.М., Асадчиков В.Е. и др.* Линейные наноструктуры золота на поверхности лейкосапфира: АСМ и оптические исследования. Тезисы докладов VIII Национальной конференции "Рентгеновское, синхротронное излучение, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии". РСНЭ - НБИК 2011. Москва, 14-18 ноября 2011 г. С. 185.
15. *Михайлов В.И., Муслимов А.Э., Каневский В.М. и др.* Программа обработки электронограмм для установки молекулярно-лучевой эпитаксии. VIII Национальная конференция "Рентгеновское, синхротронное излучение, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии". РСНЭ - НБИК 2011. Москва, 14-18 ноября 2011 г. Сб. тезисов. С. 255.