
ПОВЕРХНОСТЬ,
ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

УДК 539.231:535.016

Посвящается памяти А.В. Шубникова

**УПОРЯДОЧЕННЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ ЗОЛОТА НА ПОВЕРХНОСТИ
САПФИРА: ПОЛУЧЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ**

© 2012 г. А. Э. Муслимов, А. В. Буташиин, А. А. Коновко*, И. С. Смирнов**, Б. С. Рошин,
Ю. О. Волков, А. А. Ангелуц*, А. В. Андреев*, А. П. Шкуринов*, В. М. Каневский,
В. Е. Асадчиков

*Институт кристаллографии РАН, Москва
E-mail: amuslimov@mail.ru*

* *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

** *Московский институт электроники и математики*

Поступила в редакцию 09.11.2011 г.

Продемонстрированы возможности получения упорядоченных наноансамблей золота на поверхности сапфира с ориентированным нанорельефом. Морфологическое описание полученных структур проводилось с использованием метода атомно-силовой микроскопии. Проведенные исследования угловой зависимости коэффициентов отражения электромагнитных волн видимого диапазона показали наличие особенностей, видимо, свидетельствующих о возбуждении поверхностного плазмона-поляритона на границе раздела воздух–золото для p -поляризации падающего излучения. Эти экспериментальные результаты хорошо согласуются с проделанными теоретическими расчетами.

ВВЕДЕНИЕ

Получение, исследование и применение упорядоченных ансамблей металлических наночастиц в последние годы вызывает все больший интерес исследователей. Эти материалы перспективны как для создания химических и биологических сенсоров, так и для оптических применений, например для создания новых типов волноводов [1–5]. Вообще говоря, однозначной методики создания упорядоченных нанообъектов на сегодняшний день не существует. Одним из основных способов до недавнего времени считалась фотолитография [6] с использованием видимого света (с длиной волны порядка 1 мкм). Хотя в настоящее время ценой больших усилий и удалось значительно превзойти дифракционный предел, перспективы дальнейшей миниатюризации не очевидны и во всех случаях сопряжены со значительными затратами. Возможности использования здесь искусственной (графо) эпитаксии ограничены, поскольку не позволяют пока получить элементы субмикронного размера. Применение методов ионного (или электронного) травления наоборот ограничено размерами обрабатываемых поверхностей – десятки или, в лучшем случае, сотни микрон. Поэтому весьма актуальной становится разработка технологии получения упорядоченных ансамблей частиц с использованием структурирующего влияния наноразмерного рельефа подложки. В качестве подложечных монокристаллов с наноструктурированной поверхностью использовались подложки сапфира [7, 8].

Цель настоящей работы – получение на наноструктурированной поверхности (НСП) сапфировых подложек линейных ансамблей золота, их морфологическое описание и изучение перспективности для оптических применений. В работе исследовалась методика получения ансамблей золота, состоящая из:

- осаждения атомов металла на поверхность наноструктурированной подложки с экстремально малой скоростью для реализации процессов поверхностной самоорганизации;
- термообработки для перераспределения атомов, осажденных на поверхность наноструктурированной подложки;
- проведения оптических исследований полученных линейных наноструктур золота на структурированной поверхности сапфировых подложек с целью обнаружения нелинейно-оптических эффектов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для нанесения пленок использовались подложки лейкосапфира с НСП, полученные по методике, описанной в [7, 8]. Рельеф поверхности представлял собой террасно-ступенчатую структуру (рис. 1а). Отобраны образцы с высотой ступеней 5–6 нм и шириной (периодом) террас порядка 100 нм. Выбор высоты рельефа обусловлен желанием создать более высокий барьер для поверхностной диффузии атомов золота при получении упорядоченных структур. В то же время выбор периода ограничивало необходимое усло-

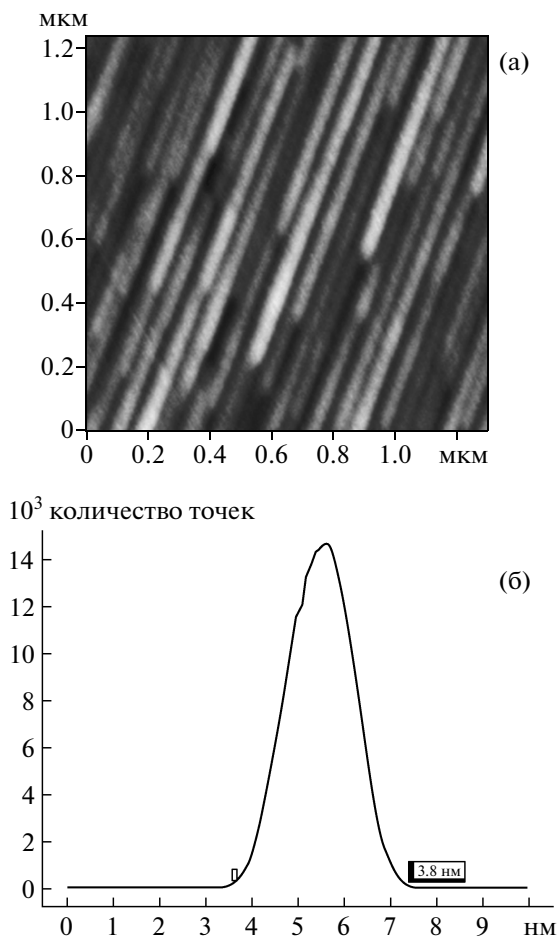


Рис. 1. АСМ-изображение (а) и гистограмма распределения высоты рельефа (б) поверхности сапфировой подложки, отожженной на воздухе при 1200°С.

вие малости одного из пространственных параметров структур в сравнении с длиной дифрагируемого излучения (400–500 нм) для наблюдения предполагаемых оптических эффектов.

Для нанесения металлического покрытия на структурированные подложки использован метод магнетронного напыления [9]. Полученные образцы отжигались в интервале температур от 300 до 900°С в течение часа. Морфологию поверхности образцов на всех стадиях обработки, напыления и отжига исследовали в режимах топографии и фазового контраста на атомно-силовом микроскопе “Ntegra Aura” (NT-MDT, г. Зеленоград).

Оптические исследования проводились по стандартной схеме с двумя поляроидами и ПЗС-камерой, что позволило измерить сигнал при двух поляризациях падающего излучения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На образцы сапфира с высотой ступеней 4–5 нм и шириной порядка 100 нм [7, 8] методом

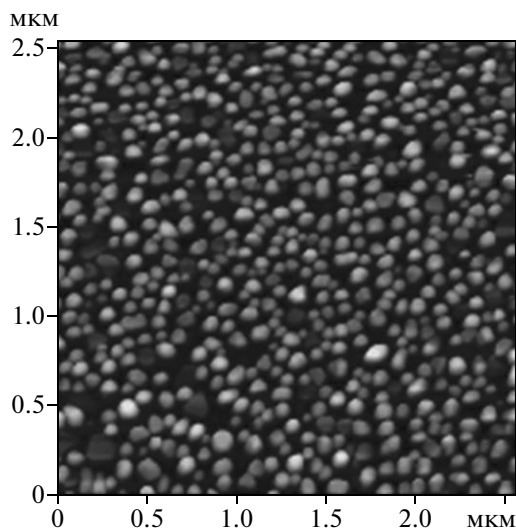


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности пленки золота, осажденной методом магнетронного напыления со скоростью 1 Å/с.

магнетронного напыления наносился слой золота с экстремально малой скоростью 1 Å/с. В ходе выполненных экспериментов по осаждению пленок Au на поверхность наноструктурированных подложек установлено, что свойства осаждаемых слоев сильно зависят от скорости осаждения. В данных условиях изменение скорости роста покрытия достигалось варьированием величины тока магнетрона в диапазоне 20–150 мА и расстояния между магнетроном и подложкой, которое могло меняться от 10 до 150 мм. Установлено, что при уменьшении скорости роста заметно уменьшается плотность осаждаемого покрытия и резко возрастает шероховатость его поверхности, которая становится соизмеримой с высотой наноступеней. Вероятно, это связано с процессами кластеризации в магнетронной плазме. В [10] показано, что бомбардировка катода магнетрона приводит к эмиссии атомов металла с его поверхности, в результате чего плотность атомов металла в приповерхностной области превышает плотность атомов насыщенного пара. Это приводит к развитию в нем процессов нуклеации и образованию кластеров. Кластеры покидают область агрегации и с потоком буферного газа направляются к подложке. Такой процесс обеспечивает осаждение на ее поверхность больших малоподвижных кластеров, которые затем образуют друг с другом химические связи, в результате чего формируется пористая структура (рис. 2).

Для предотвращения осаждения многоатомных кластеров на поверхность подложки в камеру была введена заслонка (экран), расположенная между магнетроном и подложкой. Плотность потока осаждаемых частиц при этом резко падает, однако повышается их диффузионная подвиж-

ность на поверхности и снижается скорость коагуляции. Одновременно возрастает влияние рельефа морфологии поверхности в виде ступеней, осаждение мелких частиц во входящий угол которых становится предпочтительным. Этот процесс носит характер поверхностной самоорганизации. Для этих условий эффективная скорость осаждения, определенная исходя из времени напыления, составила $0.05\text{--}0.07 \text{ \AA}/\text{с}$. Результаты напыления приведены на рис. 3. Видно, что напыленный слой повторил рельеф подложки. Построение гистограмм распределения высоты рельефа до и после напыления (рис. 1б, 3б) показало снижение перепада высот на 0.9 нм . Это связано с преимущественным оседанием атомов золота в изломе ступеней.

Для большего сосредоточения золота во входящем угле ступеней с образованием наноструктур образцы подвергались отжигу. В общем случае процесс образования структурированных ансамблей частиц золота на поверхности сапфира с регулярными ступенями можно представить следующим образом. В начальной стадии осаждения атомы располагаются стохастически, поскольку при комнатной температуре подложки диффузионная длина пробега атомов мала (всего лишь несколько размеров атомов золота). При дальнейшем увеличении количества золота образуются кластеры, причем латеральная плотность их, как предполагается, составляет 10^{12} см^{-2} . Начиная с момента образования кластеров, появляются предпочтительные места (в первую очередь ступени), к которым стекаются ближайшие кластеры, так что вблизи ступеней образуются так называемые “мертвые зоны”, ширина которых определяется диффузионной длиной пробега атомов, т.е. $0.5\text{--}1 \text{ нм}$ (при комнатной температуре подложки). Разрастание кластеров до островков размером в несколько нанометров происходит в основном за счет поступающих атомов золота, так что образуется наблюдаемая структура пленки с разрывами вблизи ступеней. Неоднородность пленки можно объяснить электростатическим взаимодействием заряженных островков, когда сила расталкивания при сближении островков за счет их роста переходит к притягивающей силе, причем этот процесс протекает без коалесценции.

Известно, что при напылении в вакууме металлов, в частности золота, на поверхности щелочногалоидных кристаллов имеет место декорирование элементарных ступеней скола [11–13]. Процесс происходит при довольно низких температурах подложек ($450\text{--}700^\circ\text{C}$), т.е. значительно ниже температуры плавления массивного золота. Этот эффект объяснялся “жидкоподобным” поведением наночастиц золота [11]. Движущей силой массопереноса к ступеням поверхности является минимизация поверхностной энергии нано-

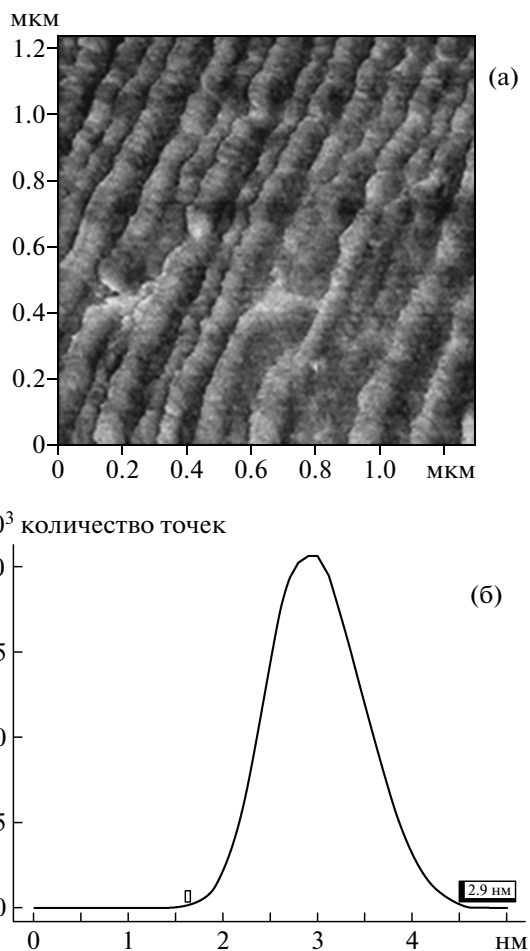


Рис. 3. АСМ-изображение (а) и гистограмма распределения высоты рельефа (б) поверхности слоя золота на структурированной сапфировой подложке, осажденного со скоростью $0.05 \text{ \AA}/\text{с}$.

частиц [12]. Кроме того, массопереносу способствует наличие заряда как на ступенях, так и на растущих нанокристаллах, особенно при катодном распылении материала [14–15]. Эффект декорирования ступеней кристаллов золотом исследовался многими авторами [11, 13], однако обычно он протекает при повышенных температурах подложки, когда длина свободного пробега атомов достаточно высока.

В данном случае образуется нестабильная пленка золота, структура которой кардинально меняется при термическом отжиге. Нагрев приводит к коагуляции пленки с образованием крупных островков, размер которых зависит от температуры отжига. Такие островки представляют собой монокристаллы и ведут себя как жидкие капли, сохраняя при этом кристалличность. Островки двигаются по поверхности и закрепляются во входящем угле ступени, где достигается минимум поверхностной энергии. Чем выше температура системы, тем больше длины пробега остров-

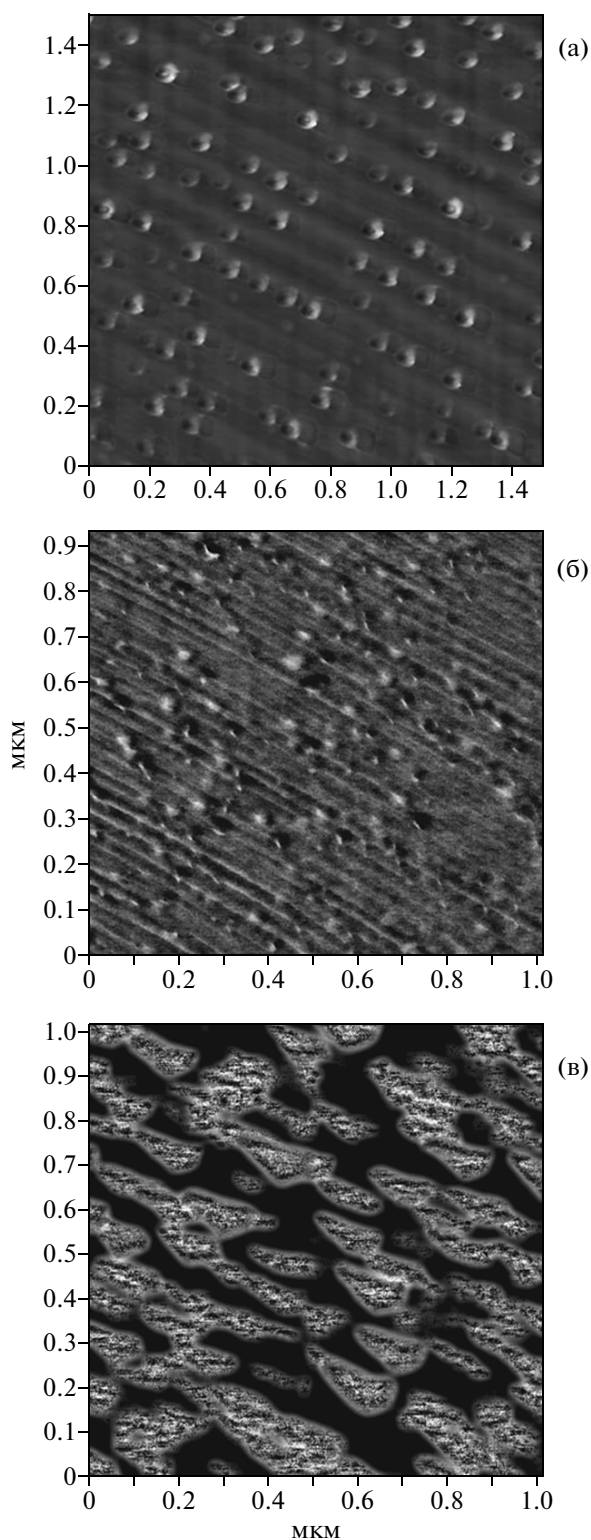


Рис. 4. АСМ-изображения сапфировых подложек с нанесенной пленкой золота, отожженных при $t = 900$ (а), 400 (б) и 600°C (в).

ков и их размер. Поэтому они сливаются во входящем угле ступени подложки только при достаточно больших размерах, что не позволяет образоваться тонким нанопроводкам.

Отжиг образца при температуре 900°C привел к полному переходу пленки в коллоидное состояние (рис. 4а) с упорядочением вдоль ступеней. Такая картина наблюдалась вдоль всей поверхности. Объекты представляли собой полусферы с кратером. По всей видимости, их образование произошло при более низкой температуре, а при дальнейшем прогреве начался массоперенос из объема на поверхность. Определить состав методами электронной микроскопии не удалось. Рентгеноструктурный анализ также не дал желаемых результатов, однако приводимые в [16] данные позволяют априори утверждать, что частицы находятся в нанокристаллическом состоянии. Высота объектов варьировалась в диапазоне $4\text{--}6\text{ нм}$, а площадь основания $(2.4\text{--}3.4) \times 10^3\text{ нм}^2$. При этом диаметр колебался в пределах $80\text{--}100\text{ нм}$ и соответствовал периоду ступени в месте локализации нанобъекта. По данным зондовой микроскопии были рассчитаны размеры объектов и тем самым определен объем осевшего на подложку золота. При учете практически ничтожного реиспарения атомов золота с поверхности при таких температурах оценочная толщина исходной пленки оказалась равной $6\text{--}8\text{ \AA}$ в местах более плотного осаждения и $2\text{--}3\text{ \AA}$ в оставшейся части. Остальные образцы обрабатывались термически при более низких температурах. Отжиг при 300°C показал, что пленка сохраняется и никакого зародышеобразования не происходит. Данная температура не достаточна для интенсивной диффузии адатомов вдоль поверхности. При дальнейшем прогреве до 400°C наблюдалось образование более крупных островков (рис. 4б) размерами порядка $20\text{--}30\text{ нм}$ и с малой плотностью ($100\text{--}200$ объектов на 1 мкм^2).

Дальнейший отжиг до 600°C привел к более интенсивной коагуляции и образованию цепи крупных островков, ориентированных вдоль ступеней (рис. 4в). В местах их срастания наблюдаются нити длиной $200\text{--}400\text{ нм}$.

В исследованных образцах обнаружен широкий разброс результатов, связанный с неоднородностью толщины напыленного слоя. По этой причине для оптических исследований были отобраны образцы, отожженные при 900°C , с нанокристаллами размером $\sim 80\text{--}100\text{ нм}$, сформированные на плоской подложке, вдоль ступеней террасной структуры на поверхности сапфира. Анализ угловой зависимости рассеянного излучения показывает, что рельеф упорядочен, а отсутствие дифракционных максимумов свидетельствует о том, что его характерный период меньше длины зондирующего излучения.

Имея экспериментальные данные об угловой зависимости коэффициента отражения, можно получить экспериментальную кривую и сравнить ее с теоретической. Зависимость амплитудного

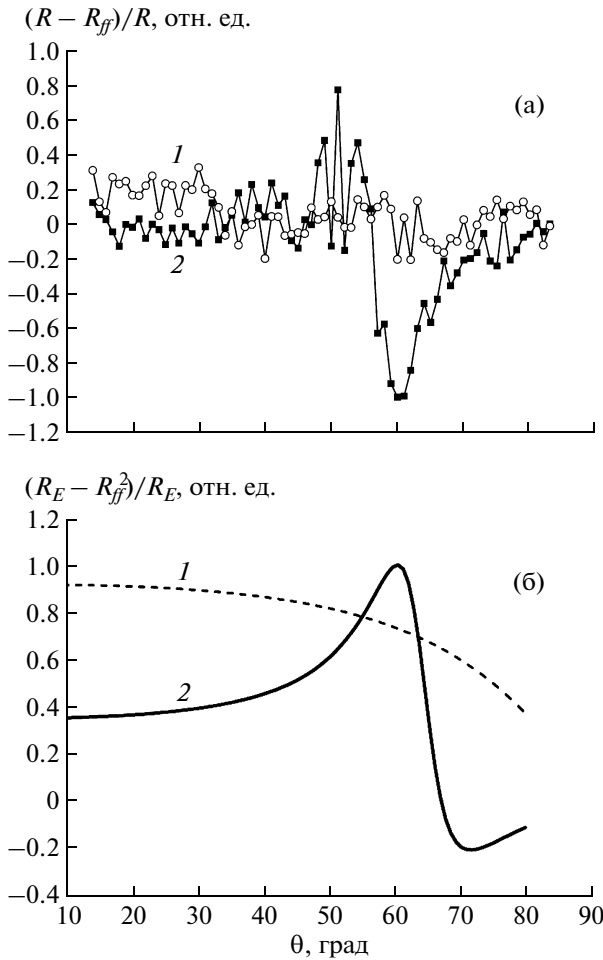


Рис. 5. Экспериментальная угловая зависимость величины $(R - R_{ff})/R$ (а) и теоретическая угловая зависимость величины $(R_E - R_{ff}^2)/R_E$ (б) для случаев *s*-поляризованной (1) и *p*-поляризованной (2) волн.

коэффициента отражения от угла падения задается формулами Френеля:

$$R_{FS} = \frac{\cos \theta - \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}}{\cos \theta + \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}} \text{ — для } s\text{-поляризации,}$$

$$R_{FP} = \frac{n^2 \cos \theta - \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}}{n^2 \cos \theta + \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}} \text{ — для } p\text{-поляризации,}$$

где θ — угол падения, n — коэффициент преломления вещества, из которого состоит образец (подложка). Коэффициент отражения по интенсивности есть квадрат модуля указанных выражений.

Вычитая из экспериментальной кривой теоретическую, можно исследовать влияние тонких эффектов, связанных с нанесенными на образец наноструктурами. На рис. 5а представлена разность экспериментально полученного модуля амплитудного коэффициента отражения R для *s*- и *p*-поляризованных пучков света (длина волны $\lambda =$

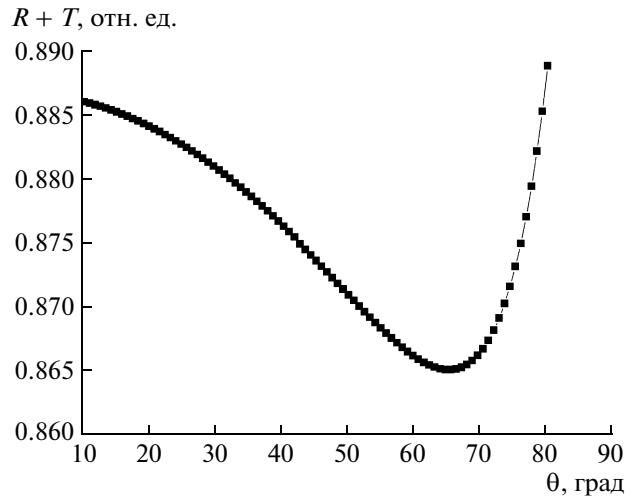


Рис. 6. Угловая зависимость суммы энергетических коэффициентов отражения и пропускания для *p*-поляризованной волны (численное моделирование).

$= 488$ нм) и коэффициента отражения R_{ff} , рассчитанного по формуле Френеля, нормированная на экспериментальное значение. Показатель преломления сапфира на длине волны $\lambda = 488$ нм принимается равным 1.77. Для сравнения приведен рис. 5б, на котором представлена разность численно рассчитанного энергетического коэффициента отражения R_E и коэффициента отражения по интенсивности, рассчитанного по формуле Френеля для *s*- и *p*-поляризованных волн. Численное моделирование методом разложения поля по собственным модам дифракционной решетки [17] проводилось в предположении, что золото на подложке образует одномерную решетку с периодом $d = 100$ нм, расстоянием между золотыми полосками $c = 10$ нм, высотой профиля $h = 5$ нм.

Между экспериментальной и теоретической угловыми зависимостями на рис. 5 наблюдается хорошее топологическое сходство: график, соответствующий *p*-поляризованной волне, имеет характерные экстремумы и принимает как положительные, так и отрицательные значения. Такое поведение говорит о возбуждении поверхностных волн. Действительно, угловая зависимость суммы энергетических коэффициентов отражения и пропускания для *p*-поляризованной волны на рис. 6 демонстрирует минимум в окрестности $\theta_{\min} \approx 65.45^\circ$. Таким образом, особенности в угловом спектре отражения свидетельствуют о возбуждении поверхностного плазмона-поляритона [17] на границе раздела воздух—золото.

Другим способом повышения чувствительности измерений к наноструктурам может служить анализ разности экспериментальных коэффициентов отражения для разных ориентаций наноструктур относительно плоскости падения излу-

чения для s - и p -поляризаций $\Delta R = R^0 - R^{90}$. Здесь R^0 и R^{90} – коэффициенты отражения образца, когда структуры расположены параллельно и перпендикулярно плоскости падения соответственно. Наличие особенностей в зависимости $\Delta R_s(\theta)$ позволяет судить о структуре поверхности, но для сопоставления экспериментальных результатов с параметрами поверхностных наноструктур требуется создание теоретической модели. Пока можно предполагать, что при определенном угле падения происходит сильное возрастание локальной интенсивности электромагнитного поля в металлических наночастицах, расположенных вдоль террас на поверхности сапфира, приводящее к изменению условий отражения электромагнитных волн.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика получения линейных ансамблей золота на структурированной поверхности сапфировых подложек. Данные структуры сформированы с использованием первичного осаждения золота с экстремально низкой скоростью и дальнейшей термической обработкой. Показано, что морфология ансамблей металлических наночастиц определяется температурой отжига исследуемых образцов. Термическая обработка при температурах 300–400 °С не приводит к декорированию ступеней атомами золота. При этих температурах образуются редкие островки размерами 20–30 нм с плотностью 100–200 объектов на 1 мкм². При дальнейшем прогреве до 600 °С наблюдаются цепи крупных островков, ориентированных вдоль ступеней, которые срываются, образуя нити длиной 200–400 нм. Упорядоченные металлические ансамбли нанокристалликов с однородным заполнением всей поверхности подложки образуются только в результате отжига до 900 °С.

Анализ угловой зависимости коэффициента отражения p -поляризованной падающей волны,

проведенный на образцах, отожженных при 900 °С, позволил обнаружить особенности, свидетельствующие о возбуждении поверхностного плазмона-поляритона на границе раздела воздух–золото. Полученные в ходе исследования структуры могут служить прообразом функциональных устройств нелинейной оптики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nanowires and Nanobelts // Materials, Properties and Devices / Ed. Wang Z. L. USA: Kluwer Academic Publishers, 2003.
2. Rao C.N.R., Govindaraj A. Nanotubes and Nanowires. The Royal Society of Chemistry, London, 2005.
3. Qin Y., Lee S.-M., Pan A., Gösele U., Knez M. // Nano Lett. 2008. V. 8. № 1. P. 114.
4. Hu J., Odum T.W., Lieber C.M. // Acc. Chem. Res. 1999. V. 32. P. 435.
5. Link S., El-Sayed M.A. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 8410.
6. Баканов Г.Ф., Петрова Г.В. Фотолитография. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, 2002. 35 с.
7. Асадчиков В.Е., Буташии А.В., Волков Ю.О. и др. // Заводская лаборатория. 2008. № 10. С. 21.
8. Shiratsuchi Y., Yamamoto M., Kamada Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 2002. V. 41. P. 5719.
9. Никитин М.М. // Физика и химия обработки материалов. 2011. № 2. С. 27.
10. Кауштанов П.В., Смирнов Б.М., Хунплер Р. // УФН. 2007. Т. 177. № 5. С. 473.
11. Bassett G.A. // Philos. Mag. 1958. V. 3. № 33. P. 1042.
12. Pashley D.W. // Adv. Phys. 1965. V. 14. № 55. P. 327.
13. Дистлер Г.И., Власов В.П., Герасимов Ю.М. и др. // Декорирование поверхности твердых тел. М.: Наука, 1976. С. 14.
14. Chopra K.L. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. P. 2249.
15. Дистлер Г.И., Власов В.П. // Кристаллография. 1969. Т. 14. Вып. 5. С. 872.
16. Палатник Л.С., Папиров И.И. Эпитаксиальные пленки. М.: Наука, 1971. 480 с.
17. Le Perchec J., Quémerais P., Barbara A., López-Ríos T. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 066408.