

05;11

## Исследование агрегации кластеров ультрадисперсного алмаза методом атомно-силовой микроскопии

© А.Е. Алексенский, В.Ю. Осипов, А.Т. Дидейкин,  
А.Я. Вуль, G.J. Adriaenssens, В.В. Афанасьев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург  
Catholic University of Leuven, B-3001, Heverlee-Leuven, Belgium

Поступило в Редакцию 27 апреля 2000 г.

Для исследования строения конгломератов ультрадисперсных алмазов (УДА) использован метод сканирующей атомно-силовой микроскопии. Образцы слоев были приготовлены из детонационного углерода, полученного методом синтеза в водной среде. Наиболее мелкие детали полученных изображений слоев УДА имеют размер порядка 10 nm, что не позволяет достоверно различить отдельные 4.5 nm-кластеры. При осаждении и сушке на поверхности кремниевой подложки конгломератов УДА происходит их некоторая деформация, по сравнению с исходной, по-видимому, сферической формой. Это может означать, что величина сил сцепления между наночастицами УДА сравнима с силой их адгезии к кремниевой подложке.

Как известно, одной из основных технологических задач при выращивании алмазных пленок методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) является снижение шероховатости поверхности, необходимое при использовании пленок в качестве масок в рентгеновской литографии, оптических покрытиях или как материала для микроэлектроники. Это означает, что должна быть достигнута очень высокая концентрация центров зародышеобразования (ЦЗ) на подложке, порядка  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  [1].

Среди способов получения такой концентрации ЦЗ все большее внимание привлекает метод ультразвуковой обработки подложки водной суспензией алмазных порошков [2]. При использовании порошка ультрадисперсного алмаза (УДА), синтезированного методом взрыва, со средним размером кластеров 50 Å, была достигнута концентрация ЦЗ до  $2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  [3,4].

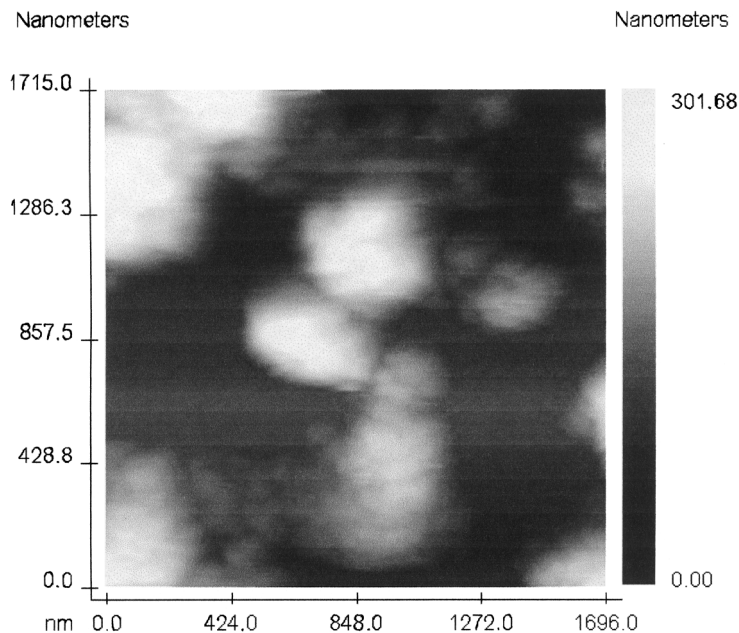
Развитие указанного способа обработки подложек требует исследования начальных стадий осаждения и агрегации кластеров УДА на подложке при использовании водной суспензии. Этому вопросу и посвящена данная работа.

Как известно, из-за большой поверхностной энергии порошок вещества в ультрадисперсном состоянии, в том числе и порошок УДА, состоит не из отдельных частиц с характерными размерами в несколько нанометров, а из их конгломератов с размерами порядка микрона.

Ранее при исследовании поведения частиц гидрозолей УДА было показано, что в водной среде УДА, в зависимости от величины рН, образует конгломераты размером от сотен до нескольких тысяч нанометров. Высушенный порошок УДА, по данным оптической микроскопии, в воздушной среде также образует частицы с размерами порядка сотен нанометров. Аналогичные данные получены и электронной микроскопией [5,6].

Однако все перечисленные методы имеют ограниченную разрешающую способность, иногда позволяя лишь грубо оценить размер конгломератов. До сих пор не выяснено строение конгломератов, способ упаковки частиц, наличие или отсутствие регулярной упаковки. Для исследования этих аспектов строения порошков УДА нами был использован метод сканирующей атомно-силовой микроскопии (AFM). Ранее предпринятые попытки применения AFM для исследования УДА были неудачными вследствие высокой подвижности его частиц относительно подложки. Использование органических связующих для фиксации не приводило к успеху вследствие сильного изменения характера агрегации УДА при их введении.

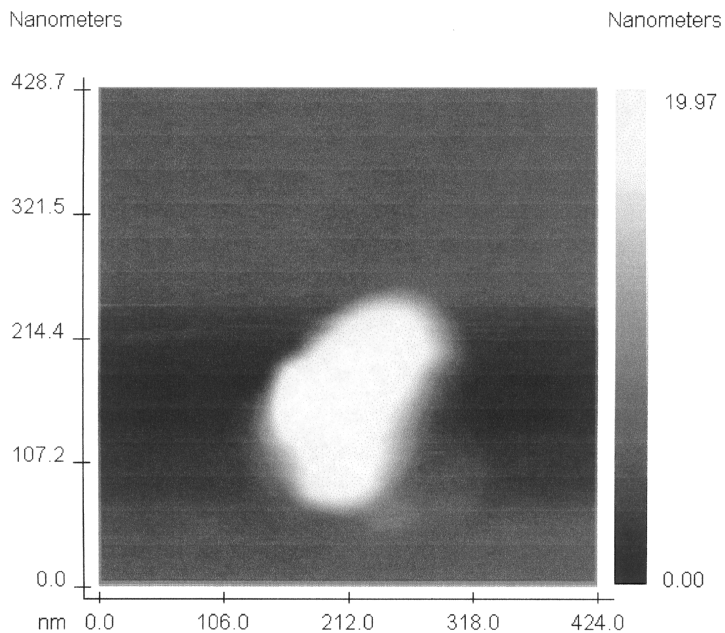
Образцы для исследований были приготовлены из промышленного детонационного углерода, полученного методом синтеза в водной среде, из смеси тринитротолуол–гексоген аналогично приведенному в [7]. Выделение УДА из детонационного углерода проводилось окислением 50% азотной кислотой при температуре 220°C в автоклаве. Величина области когерентного рассеяния выделенного УДА, оцененная по ширине линий рентгеновской дифракции, составила 4.5 nm. Размер частиц УДА в водной суспензии при рН=4, рассчитанный по скорости оседания в стоксовом приближении в предположении о сферической форме частиц, составил около 200 nm, что аналогично ранее опубликованным данным [8].



**Рис. 1.** AFM-изображение скопления конгломератов УДА на кремниевой подложке. Размер области сканирования —  $1700 \times 1700$  nm.

Образцы УДА для получения AFM изображений изготавливались путем осаждения из водной суспензии на подложки из кремния методом выпаривания воды [9]. Кремниевые подложки имели ориентацию (100) и шероховатость поверхности не более 1 nm. Суспензия с концентрацией УДА около 0.05% w. наносилась тонким сплошным слоем на поверхность горизонтально расположенной кремниевой пластины и высушивались окончательно в термостате при температуре  $120^\circ\text{C}$  в течение 1 часа. Средневзвешенные толщины слоев, определенные эллипсометрическим методом на длине волны  $\lambda = 632.8$  nm, составляли от 120 до 350 nm.

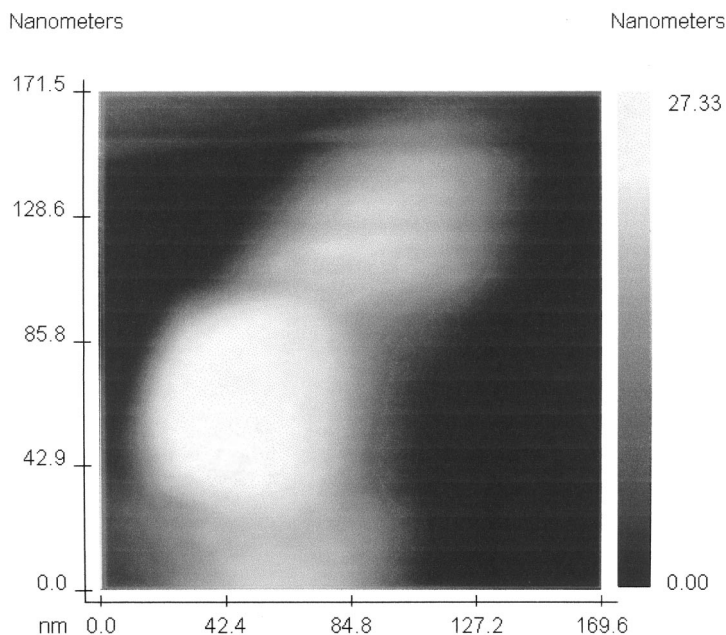
Для получения более контрастных и четких AFM-изображений производилось предварительное УФ-облучение образцов на воздухе в течение нескольких часов. Под действием УФ-облучения, по-видимому,



**Рис. 2.** АФМ-изображение конгломерата УДА на кремниевой подложке. Размер области сканирования —  $425 \times 425$  nm.

происходит травление остаточных слоев аморфного углерода и С–Н групп [10], находящихся на поверхности агрегатов УДА, которые не были удалены при первоначальной очистке. Травление происходит при взаимодействии с озоном, образующимся при УФ-облучении из кислорода воздуха, который является более мощным окислителем по сравнению с азотной кислотой, которая применялась для выделения УДА из детонационного углерода. Источником излучения служила лампа с Кг заполнением и выходным окном из  $MgF_2$  производства Cathodeon Ltd. Cambridge (UK). Удельный световой поток лампы составлял около  $10^{14}$  photons/( $cm^2 \cdot s$ ) на резонансной линии 123.6 nm.

Для получения изображений использовался атомно-силовой микроскоп типа ARIS 3500 производства Burleigh Instruments Inc. (USA) с модулем сканирования ARIS-3005. В использованном режиме постоян-

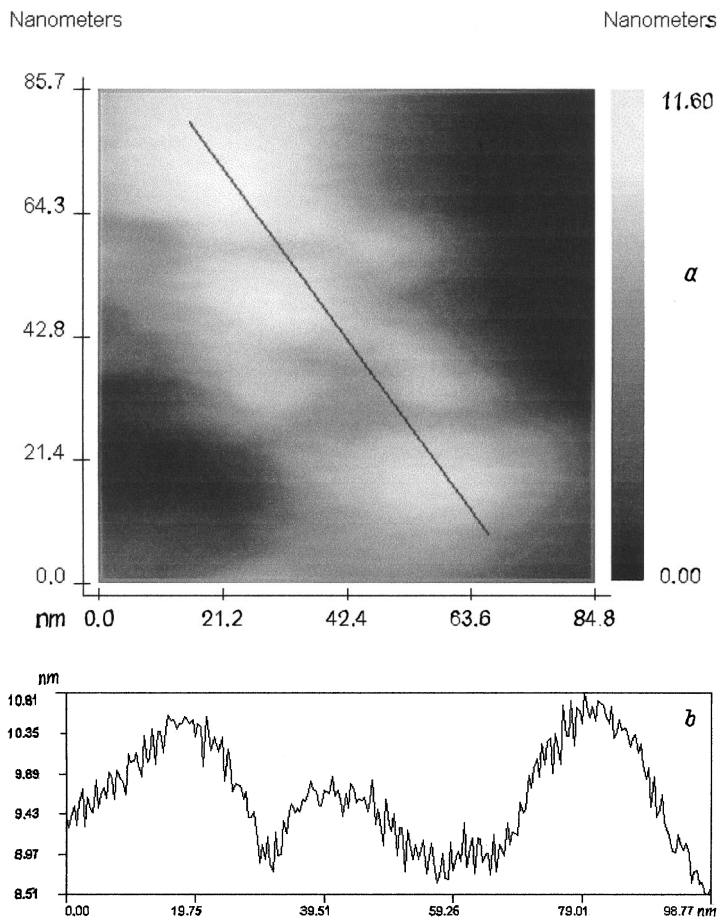


**Рис. 3.** AFM-изображение конгломерата УДА на кремниевой подложке. Размер области сканирования —  $170 \times 170$  nm.

ной силы (усилие на игле около 5 nN) его вертикальное разрешение составляло около 0.1 nm, а горизонтальное разрешение около 1 nm.

На рис. 1 представлено изображение скопления конгломератов УДА на кремниевой подложке. Слой УДА располагается на поверхности кремния в виде островков с высотой около 20 nm. Продольные размеры конгломератов составляют величину порядка сотен нанометров. Форма конгломератов не имеет признаков симметрии, упорядоченной кладки или выделенных направлений.

На рис. 2 и 3 представлены AFM изображения с большим разрешением, из которых видно, что конгломераты состоят из более мелких частиц, при этом имеется широкий диапазон размеров и форм. Можно выделить детали размером от сотен до нескольких нанометров. Такое строение порошка позволяет подтвердить вывод о фрактальной природе порош-



**Рис. 4.** *a* — AFM-изображение конгломератов УДА на кремниевой подложке. Размер области сканирования —  $85 \times 85$  nm. *b* — AFM-профилограмма конгломератов УДА. Направление измерения профилограммы показано темной линией на рисунке (*a*).

ков УДА [11], обладающих самоподобием формы частиц в диапазоне размеров от сотен до единиц нанометров. На всех полученных снимках нет признаков взаимной ориентации, текстурирования, укладки или огранки частиц УДА. Наиболее мелкие детали полученных изображений с достигнутой максимальной разрешающей способностью (рис. 4, *a*) имеют размер порядка 10 nm, что не позволяет достоверно различить отдельные кластеры. Несмотря на то что методом просвечивающей электронной микроскопии удастся получать изображения с более высоким разрешением, метод АФМ позволяет получить информацию о всех трех координатах распределения вещества в образце [5].

Из профилограммы, приведенной на рис. 4, *b* видно, что наблюдаемая характерная высота конгломератов составляет порядка 2.5 nm, что существенно меньше их размеров в плоскости поверхности. Это означает, что при осаждении и сушке на поверхности происходит некоторая деформация наблюдаемых конгломератов УДА по сравнению с исходной, по-видимому, сферической формой. Это может означать, что величина сил сцепления между наночастицами УДА сравнима с силой их адгезии к кремниевой подложке.

Таким образом, впервые получены атомно-силовые изображения частиц ультрадисперсных алмазов, осажденных из водной суспензии на кремниевые подложки, и определены характерные размеры агрегатов.

Авторы благодарят В.И. Сиклицкого и М.В. Байдакову за полезные обсуждения. Один из авторов (В.Ю. Осипов) выражает благодарность К. Якубовскому за содействие во время визита в лабораторию физики полупроводников Католического университета г. Лейвена (Бельгия).

Работа была поддержана проектом "Пленка-2" Российской исследовательской программы "Фуллерены и атомные кластеры" и грантом NATO Linkage Grant NTECHLG No. 973290.

## Список литературы

- [1] *Smolin A.A., Ralchenko V.G., Pimenov S.M., Kononenko T.V., Loubnin E.N.* // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 62. N 26. P. 3449.
- [2] *Tang C., Ingram D.C.* // J. Appl. Phys. 1995. V. 78. N 9. P. 5745.
- [3] *Yara T., Makita H., Hatta A., Ito T., Hiraki A.* // Jap. J. Appl. Phys. 1995. V. 34. P2, 3A. P. L312.

- [4] *Makita H., Nishimura K., Jiang N., Hatta A., Hiraki A.* // Thin Solid Films. 1996. V. 282. P. 279.
- [5] *Aleksandrov M.N., Brylyakov V.A., Chuvilin A.L., Zagoruiko I.V., Lotnichuk V.N., Kuznetsov V.L., Liholobov V.A., Moroz E.M., Sakovitch G.V.* // Carbon, 1991. V. 29. P. 665.
- [6] *Алексенский А.Е., Байдаков М.В., Вуль А.Я., Дидейкин А.Т., Сиклицкий В.И., Вуль С.П.* // ФТТ. 2000. Т. 42. № 8. С. 188.
- [7] *Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вуль А.Я., Сиклицкий В.И.* // ФТТ. 1999. Т. 41. № 4. С. 180.
- [8] *Бадаев Ф.З., Беседина О.А., Брыляков П.М., Губаревич В.Д., Сакович В.* // ДАН. 1989. Т. 310. № 2. С. 402.
- [9] *Алексенский А.Е., Осипов В.Ю., Крюков Н.А., Адамчук В.К., Абаев М.И., Вуль С.П., Вуль А.Я.* // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 22. С. 35.
- [10] *Afanas'ev V.V., Stesmans A., Andersson M.O.* // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. N 10. P. 10 820.
- [11] *Байдакова М.В., Вуль А.Я., Сиклицкий В.И., Фалеев Н.Н.* // ФТТ. 1998. Т. 40. № 4. С. 776.