

06

Формирование слоев детонационного алмаза на кремнии аэрозольным методом

© М.В. Байдакова, А.Т. Дидейкин, С.И. Павлов,
Р.В. Соколов, В.В. Шнитов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: baidakova@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 28 февраля 2014 г.

Разработан аэрозольный метод нанесения на поверхность кремния нанометровых по толщине слоев детонационных наноалмазов. Нанесение суспензии деагломерированных наноалмазных частиц на подложки из аэрозоля обеспечивает осаждение малых по размеру капель, при этом ультразвуковое распыление суспензии предотвращает образование вторичных агломератов наноалмазных частиц при высушивании образца. Полученные слои перспективны для проведения прецизионных исследований структуры и химического состава поверхности изолированных наноалмазных частиц.

Неуклонно растущий интерес к наноалмазам обусловлен широкими перспективами их использования в области наноэлектроники и особенно для решения широкого круга биологических и медицинских проблем [1–2].

Ультрадисперсные алмазы, получаемые методом детонационного синтеза (или детонационные наноалмазы — ДНА), представляют собой множество наноалмазных частиц со средним размером 4.5 nm. Поверхность каждой частицы содержит углерод в состоянии, отличном от алмазного (sp^3 -гибридизированного), в количестве от нескольких атомов, выстроенных в цепочки, до нескольких слоев sp^2 -гибридизированного углерода. На поверхности присутствуют различные кислород- и водородсодержащие функциональные группы, количество и состав которых зависят от технологии синтеза, очистки и дальнейшей обработки ДНА. Поскольку поверхности принадлежит около 20% атомов углерода, составляющих ДНА, то именно она определяет большинство его свойств и возможность применения в качестве перспективного функционального наноматериала [3].

Для диагностики химического состава и электронной структуры поверхности частиц ДНА необходимо применение поверхностно-чувствительных методов с информационной глубиной, не превышающей 1–2 nm. Такими свойствами обладают методы электронной спектроскопии. При этом использование синхротрона в качестве источника монохроматического излучения перестраиваемой энергии и сверхвысокой интенсивности существенно расширяет возможности метода фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС), превращая его в практически универсальный инструмент количественного анализа электронной структуры и химического состава любых твердотельных образцов, в том числе и ДНА.

Однако выраженные диэлектрические свойства алмазов (электрическое активное сопротивление превышает $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$) приводит к непредсказуемому сдвигу особенностей ФЭС [4]. Аналогичным образом при исследованиях методом сканирующей электронной микроскопии статическая зарядка образцов приводит к искажению картины морфологии поверхности и изменению контраста изображения заряженной области по сравнению с незаряженной [5]. Поэтому применение для исследования заряжающихся пленок методов, основанных на высокоинтенсивных электронных или фотонных пучках, неизбежно приводит к использованию специальных методик коррекции эффекта статической зарядки [5,6].

Еще одной проблемой при исследовании химического состава и электронной структуры поверхности частиц ДНА являлась до недавнего времени трудность получения изолированных наноалмазных частиц. Как и большинство ультрадисперсных материалов, ДНА обладает способностью образовывать агломераты как в растворах, так и при высушивании. Отличительной же особенностью ДНА является образование при его синтезе плохо поддающихся разрушению агломератов высокой плотности с размером от 100 nm и более [3]. Агломерированный ДНА невозможно полностью очистить от примесных фаз, включая sp^2 -гибридизированный углерод на поверхности частиц. При нанесении агломерированного материала на подложку наименьшая толщина слоя и его однородность зависят главным образом от размеров агломератов. Отметим, однако, что sp^2 -гибридизированный углерод обуславливает слабую зарядку под фотонным пучком даже микронных по толщине слоев, получаемых простым методом осаждения капли из раствора ДНА [4].

После успешного решения проблемы деагломерации стало возможным получать водные суспензии ДНА, состоящие из изолированных частиц наноалмаза размером 4.5 nm с поверхностью, свободной от sp^2 -фазы [3,7]. Появление такого материала открывает перспективу для проведения прецизионных исследований структуры и химического состава поверхности изолированных наноалмазных частиц. Применение сканирующей электронной микроскопии и фотоэлектронной спектроскопии для таких исследований обуславливает необходимость разработки методов получения однородных по толщине нанометровых слоев ДНА, обладающих достаточно высокой проводимостью. Дополнительным требованием к образцам ФЭС является сохранение их устойчивости при длительном высоковакуумном отжиге (при вакууме $\sim 10^{-10}$ Torr и температурах вплоть до $T \sim 1000^\circ\text{C}$). Основная цель представляемой работы заключается в разработке получения слоев ДНА, обладающих вышеуказанными свойствами.

В данной работе использовались порошки ДНА, отожженные на воздухе, из которых приготавливались суспензии ДНА в деионизованной воде (удельное сопротивление $R > 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$) с концентрацией 0.1 wt.%. Для этого навески порошков помещались в воду и подвергались длительному ультразвуковому диспергированию. Частота ультразвукового генератора составляла $F = 22 \text{ kHz}$, звуковая мощность — $P = 600 \text{ W}$. Полученные суспензии далее обрабатывались центрифугированием для отделения остаточных агрегатов частиц ДНА размерами 80–100 nm. В результате полученные суспензии содержали только свободные частицы ДНА размером 4.5 nm [7].

В качестве подложек использовались пластины стандартного полупроводникового кремния с удельным сопротивлением $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$, используемые для изготовления полупроводниковых приборов. Подложки разделялись скрайбированием на прямоугольные фрагменты размерами $7 \times 5 \text{ mm}$, обезжиривались кипячением в органических растворителях и далее обрабатывались смесью NH_4OH и H_2O_2 . Для формирования слоев суспензия частиц ДНА наносилась на обращенную вверх поверхность подложек, расположенных горизонтально. В процессе сушки водной суспензии на поверхности кремния неизбежно формирование отдельных капель с последующим уменьшением их площади и ростом концентрации частиц ДНА внутри этих капель [8]. Причем чем больше размер капель, тем более неравномерный по толщине слой будет получен после сушки образца. Это обстоятельство принципиально пре-

пятствует получению однородных слоев частиц ДНА на поверхностях с ненулевым углом смачивания. Многообещающим направлением в решении этой проблемы является нанесение на подложки суспензии деагломерированного ДНА из аэрозоля, создаваемого ультразвуковым распылением. Аэрозольный метод нанесения обеспечивает осаждение малых по размеру капель, а ультразвуковая обработка суспензии дополнительно предотвращает образование вторичных агломератов ДНА при высушивании образца.

В источнике аэрозоля был использован ультразвуковой генератор с рабочей частотой 2.3 МГц, максимальной мощностью 18 W, с полусферическим излучателем. Форма излучателя позволяла фокусировать энергию в точке вблизи поверхности суспензии, заполняющей емкость с погруженным в нее излучателем. При работе генератора создавался непрерывный поток аэрозоля, содержащий сферические капли водной суспензии ДНА с размерами около 1 μm . Для транспортировки сформированного аэрозоля в сторону подложки в камеру с аэрозолем подавался воздух с расходом 50–100 cm^3/min . Для ускорения сушки суспензии нижняя сторона подложки подогревалась ИК-лампой мощностью 8 W.

Нанесение слоев ДНА на поверхность подложек производилось в режиме чередующихся периодов подачи аэрозоля ДНА и сушки подложки. Длительность периодов подачи аэрозоля составляла 10–20 с. Длительность периода сушки 30–120 с. Для формирования слоя толщиной 80–200 nm требовалось 3–5 циклов „подача аэрозоля–сушка“. Для наблюдения за состоянием поверхности подложки в процессе нанесения слоя суспензии использовался оптический микроскоп.

Диагностика пленок была проведена в ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ при ФТИ им. А.Ф. Иоффе и включала в себя изучение морфологии поверхности пленок методами оптической (микроскоп Eclipse LV150 (Nikon)) и сканирующей электронной микроскопии (микроскоп JSM 7001F (JEOL)).

На рис. 1 приведено электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения слоя, сформированное за 5 циклов „подача аэрозоля–сушка“; при этом сформировался слой толщиной около 200 nm. Шероховатость поверхности не превышает 30 nm и соизмерима с изменением толщины слоя, что хорошо видно на правой части изображения его поверхности.

На рис. 2, а приведена оптическая фотография поверхности образца, покрытого наноалмазным слоем толщиной 200 nm. Видно, что

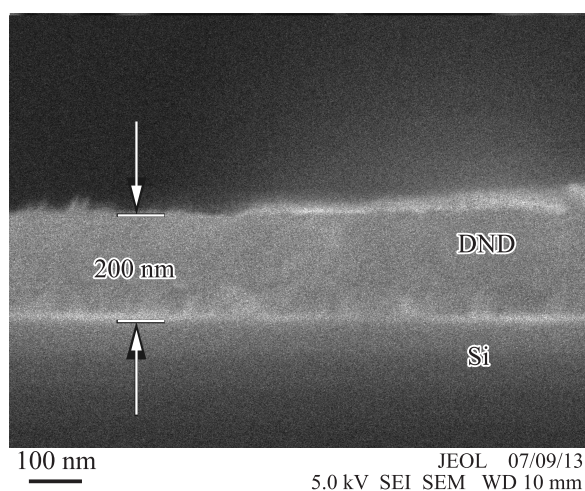


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения пленки ДНА на поверхности подложки кремния, сформированной аэрозольным методом в результате 5 циклов „подача аэрозоля–сушка“.

сплошного слоя не образуется, заполнение поверхности и распределение капель по размерам неоднородное. В электронно-оптическом изображении наблюдаются отдельные большие капли с размерами 200–500 μm и более мелкие, размерами менее 100 μm . Отметим, что картины, наблюдаемые как на только что сформированных слоях, так и на слоях, подвергнутых высокотемпературному отжигу в условиях высокого вакуума, не отличаются по степени заполнения поверхности каплями ДНА. Незначительное изменение контраста изображения, связанное со статической зарядкой, фиксировалось только в области наибольшей толщины осажденных капель ДНА. На увеличенном электронном изображении поверхности образца между двумя каплями (рис. 2, *b*) видно, что структура капли является довольно рыхлой, она состоит из вторичных агломератов отдельных частиц размером 10 nm. Отсутствие крупных плотных агломератов подтверждается на фотографии поперечного сечения (рис. 1).

Фотоэлектронные спектры слоев ДНА были получены на экспериментальной станции российско-германского канала электронного нако-

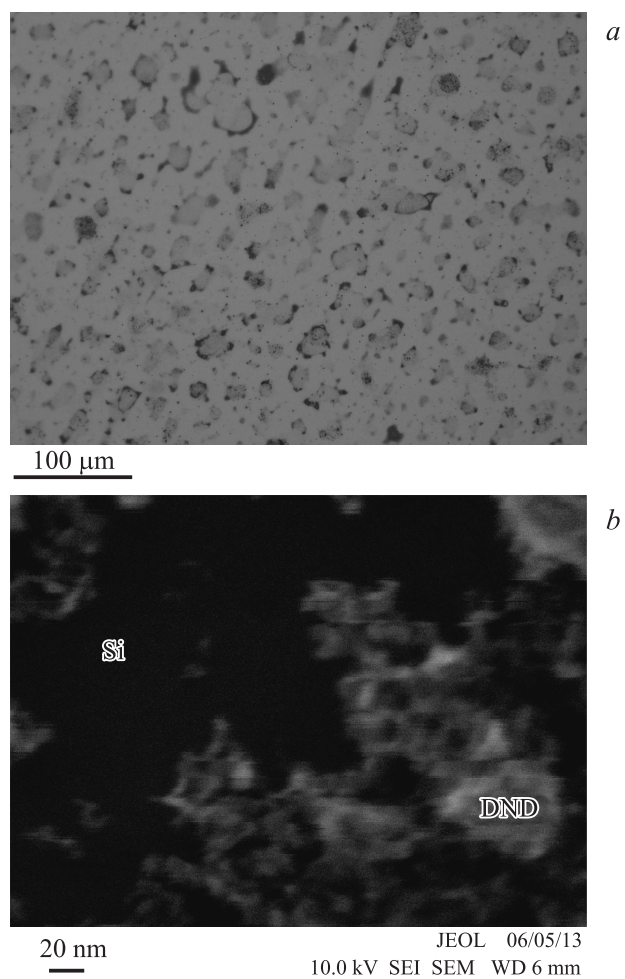


Рис. 2. Топография поверхности подложки Si, покрытого слоем ДНА толщиной 200 нм (см. рис. 1) по данным: *a* — оптической микроскопии, *b* — растровой электронной микроскопии. Электронно-микроскопическое изображение получено в промежутке между каплями, формирующими слой.

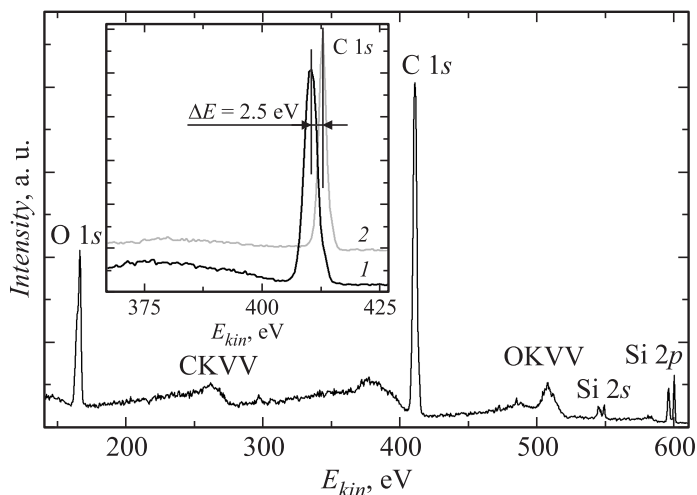


Рис. 3. Фотоэлектронный спектр пленки ДНА толщиной 200 nm. На вставке: участки спектра вблизи C1s-линии для исходной (1) и отожженной (2) пленки ДНА. Измерения выполнены при энергии фотонов $\hbar\omega = 700$ eV.

пителя BESSY-II (Берлин) [9] с помощью полусферического анализатора VG SPECS. Для измерений использовалось монохроматизированное синхротронное излучение с энергией фотонов, равной $\hbar\omega = 700$ eV, обеспечивающее одновременную регистрацию фотоэлектронов, соответствующих основным уровням кремния (Si2s Si2p), углерода (C1s) и кислорода (O1s). На рис 3, а приведен обзорный спектр, полученный на образце со слоем толщиной 200 nm (рис. 1, 2). Присутствие в обзорном спектре основных уровней кремния Si2s и Si2p, имеющих из-за частичного окисления кремниевой подложки дублетную структуру, указывает на островковую морфологию исследуемого слоя ДНА.

На вставке рис. 3 приведены узкие участки спектров, включающие только C1s-линии, при этом спектр 1 соответствует исходному образцу, а спектр 2 — тому же образцу после высоковакуумного отжига в течение 1 h при $T = 700^\circ\text{C}$. Близкие интенсивности C1s-линий, полученные до и после отжига образца, указывают на устойчивость сформированных слоев к термическому воздействию в условиях высоковакуумного отжига. Из рис. 3 видно, что относительный энергетический сдвиг

спектров 1 и 2 составляет 2.4 eV. Известно, что высоковакуумный отжиг при $T = 700^\circ\text{C}$ вызывает поверхностную графитизацию ДНА [4,10], которая существенно увеличивает проводимость наноалмазных пленок и, следовательно, практически полностью исключает возможность их статической зарядки. Поэтому можно предположить, что обнаруженный сдвиг спектра 1 относительно спектра 2 обусловлен электростатической зарядкой исходного образца (спектр 1). Отметим, что аналогичный сдвиг фотоэлектронных спектров для сплошного слоя микронной толщины, полученного после высыхания нанесенной на поверхность подложки капли деагломерированной суспензии ДНА, может достигать величин порядка 6 eV и более, т.е. островковая морфология заметно ускоряет перетекание заряда со слоя ДНА в подложку.

Таким образом, в работе показано, что использование аэрозольного метода нанесения позволяет формировать на кремниевых подложках однородные по толщине нанометровые слои ДНА. Аэрозольный метод нанесения деагломерированного ДНА обеспечивает осаждение малых по размеру капель, а ультразвуковая обработка суспензии к тому же предотвращает образование вторичных агломератов ДНА при высушивании образца. Островковый характер расположения капель на поверхности образца обеспечивает достаточно эффективное стекание статической зарядки даже в случае непроводящего материала, каким является наноалмаз.

Работа выполнена при поддержке программы „Российско-германская лаборатория BESSY“ и диагностической поддержке ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“.

Авторы выражают благодарность А.В. Швидченко и Д.А. Саксееву за помощь в проведении исследований.

Список литературы

- [1] *Baidakova M.* et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. N 20. P. 6300–6311.
- [2] *Dean Ho* (ed.). Nanodiamonds: Applications in Biology and Nanoscale Medicine. Springer, 2010.
- [3] *Vul' A.Ya.* et al. // Nanodiamond. Royal society of chemistry. 2014. Ch. 2. P. 27–48.
- [4] *Yeganeh M.* et al. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 155 404.

- [5] *Ньюбери Д., Яковиц Х.* Практическая растровая электронная микроскопия / Под ред. Дж. Гоулдстейна и Х. Яковица. М.: Мир, С. 233–239.
- [6] *Свифт П., Шатлуорс Д., Сих М.П.* // Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. М.: Мир, 1987. С. 488–496.
- [7] *Aleksenskij A.E.* et al. // *Nanosci. and Nanotech. Lett.* 2011. N 3. P. 68–74.
- [8] *Лебедев-Степанов П.В.* и др. // *Российские нанотехнологии.* 2013. Т. 8. № 3–4. С. 5–23.
- [9] *Fedoseenko S.I.* et al. // *Nucl. Instr. Meth. A.* 2003. V. 505. P. 718.
- [10] *Panich A.M.* et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2013. V. 25. P. 245 303 (8 p.).