

05:06

Морфологические превращения в нанофазном смачивающем слое меди на кремнии, активированные воздействием зонда атомно-силового микроскопа

© Н.И. Плюснин, А.М. Маслов

Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, Владивосток,
Россия
E-mail: plusnin@iacp.dvo.ru

Поступило в Редакцию 4 июля 2017 г.

С помощью атомно-силовой микроскопии на воздухе в нанофазном смачивающем слое Cu_2Si на подложке $\text{Si}(001)$ селективно активирован фазовый переход в более стабильный силицид Cu . Этот переход сопровождался увеличением латерального размера зерен, их высоты и уменьшением их плотности. Полученный эффект может быть использован для формирования упорядоченных ансамблей наноструктур и нанолитографии.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.05.45703.16950

Многие прикладные исследования в области наноиндустрии сфокусированы на нанофазных покрытиях благородных металлов и меди. Это объясняется их уникальными свойствами, в частности биосовместимостью, сочетающейся с поверхностно-усиленным комбинационным рассеянием. Кроме того, эти покрытия перспективны для каталитического ускорения химических реакций, нелинейной нанооптики и наноэлектроники. Для катализа особенно важна способность нанофазной меди самоочищаться от окисла при облучении светом [1]. Все это делает такие покрытия привлекательными объектами для наноиндустрии. Естественно возникает вопрос: возможно ли использование нанофазного слоя меди в нанотехнологиях, в том числе нанолитографии? В частности, возможен ли фазовый переход метастабильный нанофазный смачивающий слой—стабильная фаза под давлением зонда

атомно-силового микроскопа и какова степень его пространственной селективности?

Эффект смачивания покрытием подложки проявляется при различии постоянных их решеток (или их атомной плотности), меньшем, чем критическая величина (9–14% [2]), при этом смачивающий слой всегда псевдоморфный и повторяет структуру подложки [3,4].

Однако в том случае, когда имеется значительное несоответствие решеток, смачивающий слой уже значительно деформирован [4]. При еще большем различии границ раздела между смачивающим слоем и подложкой становится некогерентной, ее свободная энергия сопоставима с энергией границы раздела с вакуумом [5], возникает неупругая (пластическая) деформация, дефектность слоя и образуются островки-агрегаты.

С увеличением разницы параметров решеток угол смачивания θ островков приближается к 90° и происходит формирование покрытия, состоящего из деформированных нанокластеров, адаптированных к подложке по атомной плотности. Такой нанофазный смачивающий слой (НСС) можно отнести к двумерным нанофазным покрытиям [6,7], которые имеют нанофазную структуру в латеральных направлениях и являются метастабильными.

В предыдущих исследованиях [8] мы показали, что в покрытиях Cu на Si (001) при толщине 2–4 монослоя происходит формирование НСС состава Cu_2Si . Величина накопленной при росте энергии у НСС значительно выше, чем у обычного псевдоморфного смачивающего слоя. Поэтому следует ожидать переход НСС к стабильной фазе под давлением зонда атомно-силового микроскопа и модификацию его структуры и морфологии. Цель настоящей работы — показать, что данный эффект действительно существенно выражен в системе Cu–Si(001) и что он приводит к значительным локализованным вдоль поверхности морфологическим изменениям.

Ранее были опубликованы данные электронной Оже-спектроскопии (ЭОС), спектроскопии характеристических потерь энергии электронов и атомно-силовой микроскопии (АСМ) о росте Cu на подложке Si с прослойками Fe–Si различной структуры [7]. Эти данные показывают, что происходит рост НСС меди при его низкотемпературном осаждении и что после выгрузки образцов на воздух, согласно исследованиям методом АСМ, этот слой собирается в крупные островки. Очевидно, что причина такой морфологической трансформации — выделение скрытой

энергии в слое меди. Подобная трансформация возможна и в НСС Cu на чистой поверхности кремния в вакууме.

Мы решили инициировать эту трансформацию давлением зонда атомно-силового микроскопа и исследовать степень ее локальности. Для этого мы изучали поведение НСС Cu₂Si на Si(001) 2 × 1 в двух режимах АСМ: контактном и полуконтактном. При этом чтобы исследовать границу первой области, размер области сканирования в контактном режиме был установлен в 2 раза меньшим, чем в полуконтактном режиме.

НСС Cu₂Si на Si(001) 2 × 1 был получен в сверхвысоковакуумной установке, оснащенной анализаторами ЭОС и дифракции медленных электронов (ДМЭ). Условия получения НСС Cu были аналогичными используемым в работах [7,8]. По данным ДМЭ, размер зерен слоя был меньше, чем длина когерентности первичных электронов (~ 20 nm). В то же время, согласно данным ЭОС, НСС имел состав Cu₂Si, а его толщина была равна ~ 0.6 nm.

После получения образцов в вакууме и недельной выдержки их на воздухе (параметры воздуха: содержание кислорода 285–281 g/m³; относительная влажность 63–82%, температура 13–15°C) они подвергались последовательному (интервал времени между снятием сканов составлял 1 min) сканированию в атомно-силовом микроскопе „Solver P-47“ (фирма НТ-МДТ) в двух режимах: 1) в контактном режиме (размер скана: по точкам 512 × 512, физический размер 5 × 5 μm); 2) в полуконтактном режиме (размер скана: по точкам 512 × 512, физический размер 10 × 10 μm). Скорость сканирования составляла 10 μm/s. Использовались АСМ-кантилеверы марки NSG01 с TiN-покрытием (резонансная частота 87–230 kHz, постоянная жесткости 1.45–15.1 N/m). Калибровка силы воздействия зонда атомно-силового микроскопа на поверхность не производилась. В полуконтактном режиме были получены также сканы с фазовым контрастом. При этом производилось перемножение синуса фазового сдвига колебаний кантилевера (Sinφ) на амплитуду (Mag) его колебаний (единица измерения Mag · Sinφ — pA).

Режим фазового контраста (сдвига) наряду с упругими свойствами поверхности, отражает также адгезионные и электростатические силы, возникающие между АСМ-зондом и образцом, а также другие физико-химические свойства образца, которые так или иначе связаны с этими силами. Однозначная интерпретация фазового сдвига, как правило, сопряжена со значительными трудностями. Но тем не менее свойства

Изменение морфологических характеристик нанофазного смачивающего слоя Cu на Si(001) при сканировании в атомно-силовом микроскопе

Номер скана	Характеристики зерен (агломератов)			
	средняя высота h , nm	диаметр после процедуры деконволюции W_D , nm	плотность, μm^{-2}	количество зерен
1	0.3	30	130	3150
2	2.2	90	20	320
3	3.4	120	10	250

сдвига фазы на поверхности материала, из которого состоит образец, индивидуальны для каждого его состояния. Поэтому его можно использовать в качестве показателя фазового перехода.

Известно, что чистый кремний на воздухе покрывается окислом кремния толщиной 2 nm [9]. Как показали наши исследования, после выдержки (не более трех недель) на воздухе подложек Si, покрытых НСС Cu_2Si , АСМ-картины, полученные в полуконтактном режиме, оставались четкими, а фазовый контраст не изменялся. Мы полагаем, что покрытия не окислялись или, как в случае [1], очищались дневным светом от окисла. Первоначальные АСМ-картины (см. таблицу, скан № 1), полученные в полуконтактном режиме до АСМ в контактном режиме, показали, что средняя высота рельефа покрытия составляла около 0.3 nm (при шероховатости 0.06 nm). При этом средний диаметр и количество зерен составляли около 30 nm и 3150 соответственно.

На рис. 1 представлены изображения АСМ-картин, которые были последовательно получены в контактном (*a*) и полуконтактном (*b–d*) режимах в другой точке (сканы № 2 и 3 в таблице). Изображение на рис. 1, *b* показано в 3D-формате с наклонным освещением без обработки скана и даже без вычитания плоскости. Изображение на рис. 1, *c* — результат обработки скана, представленного на рис. 1, *b*, а на рис. 1, *d* приведено изображение в фазовом контрасте после обработки. По ним можно сравнить совмещенные области контактного (квадрат в центре) и полуконтактного (за квадратом) режимов сканирования. При обработке использовались подпрограммы приложения фирмы НТ-МДТ „Nova 1915“: Data Transformation, Deconvolution, Statistics, Section

2* Письма в ЖТФ, 2018, том 44, вып. 5

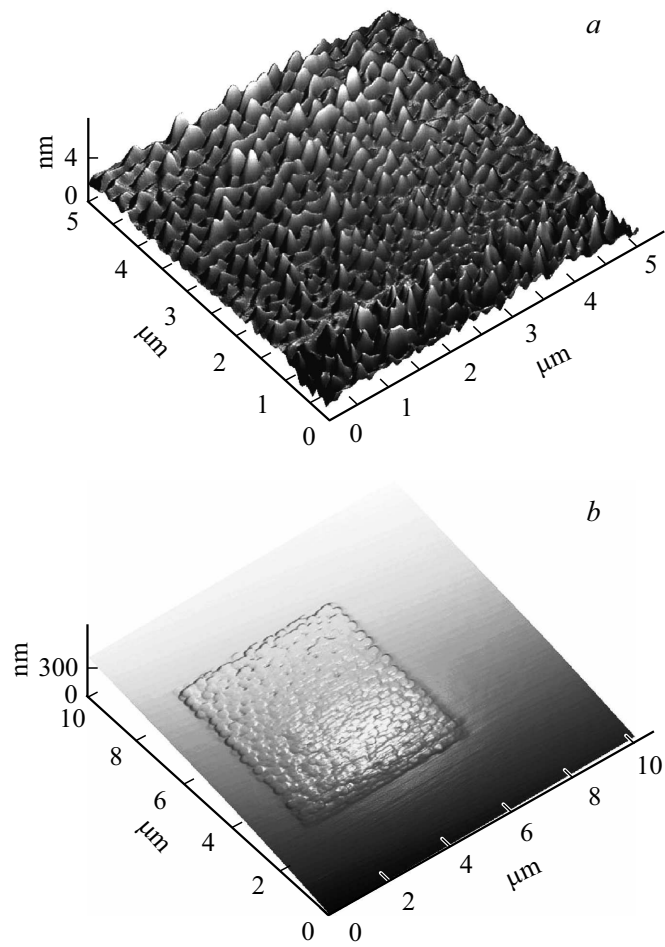


Рис. 1. Картины АСМ, полученные на воздухе. *a* — после получения в контактном режиме и обработки, *b–d* — после последующего получения в полуконтактном режиме: без вычитания (*b*) и с вычитанием (*c, d*) наклона поверхности. *d* — с инверсией картины фазового контраста (более высокая и светлая область соответствует меньшему фазовому сдвигу). Размер сканов 5×5 (*a*) и 10×10 μm (*b–d*).

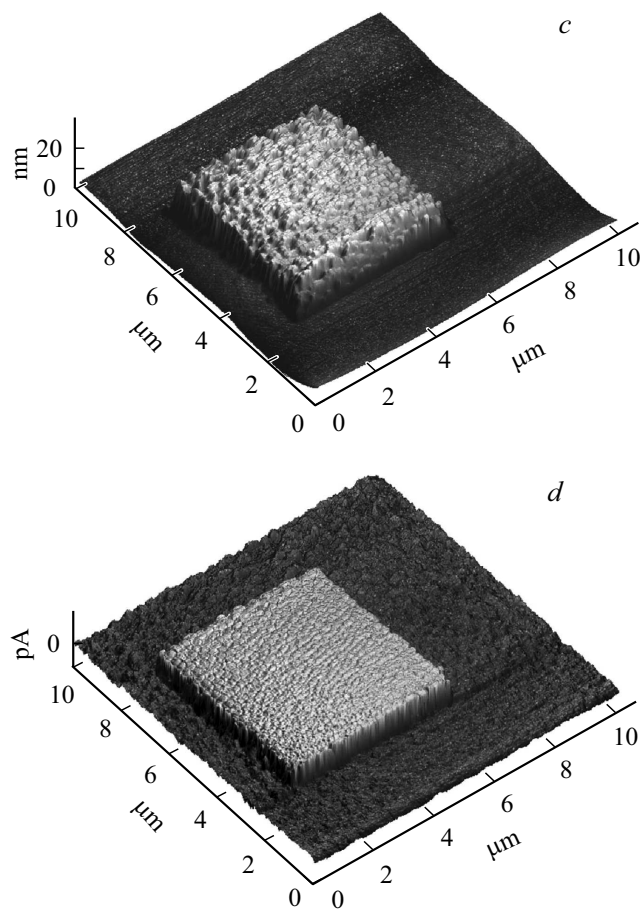


Рис. 1 (продолжение).

Analysis, Grain Analysis, а также процедуры вычитания плоскостей первого, второго и третьего порядков. Неровности, обусловленные шумами и макрорельефом, в случае необходимости (например, перед Grain Analysis) устранялись Фурье-фильтрованием.

После контактного сканирования зерна приобрели почти эллиптическую форму с латеральными размерами от 100 nm (по оси Y) до 200 nm

(по оси X), как на рис. 1, b . Мы думаем, что это кажущееся увеличение латерального размера зерен, которое произошло из-за налипания меди на зонд микроскопа при переходе. Действительно, после применения процедуры деконволюции (Deconvolution) с подгонкой формы и размера острия микроскопа размер зерен уменьшился (см. рис. 1, a и таблицу, скан № 2). При этом по отношению к исходным (до контактного режима) значениям (см. таблицу, скан № 1) диаметр зерен изменился от 30 до 90 nm, высота рельефа — от 0.3 до 2.2 nm, а количество зерен — от 3150 до 320. Даже без учета изменения латерального размера значительное увеличение высоты зерен с уменьшением их количества указывает на фазовый переход с выделением скрытого тепла, в результате которого смачиваемость пленкой подложки уменьшилась и произошло изменение морфологии пленки.

Последующее получение АСМ-картин (скан № 3, $10 \times 10 \mu\text{m}$) в полуконтактном режиме (рис. 1, $b-d$) выявило различие высот рельефа и фазового запаздывания между областью контактной обработки (в центре) и областью за ее пределами. Как показывают данные таблицы (скан № 3), после дополнительного воздействия высота рельефа и диаметр зерен увеличились до 3.4 и 120 nm соответственно, а их количество уменьшилось до 250. В полуконтактном режиме эти изменения вряд ли связаны с налипанием меди.

Результаты морфологического анализа (см. таблицу) без сомнения указывают на то, что после контактного сканирования произошла коалесценция зерен-островков в более крупные агрегаты: высота островков увеличилась, а их количество уменьшилось. При этом произошло латерально-селективное (с точностью до половины диаметра островков $90 \text{ nm}/2 = 45 \text{ nm}$) возрастание высоты рельефа в ~ 7 раз ($2.2 \text{ nm}/0.3 \text{ nm}$). С учетом указанного изменения высоты рельефа (рис. 1, c), а также фазового сдвига (рис. 1, d) нанофазное покрытие испытало фазовый переход в новую фазу, очевидно в фазу объемного силицида (Cu_3Si).

Что касается влияния окислительной воздушно-капельной среды, то оно привело из-за окисления кремния к участию в составе покрытия кроме меди и кремния третьего химически активного компонента, а именно кислорода. Количество окисленного кремния, очевидно, лимитировано релаксацией напряжений на границе раздела новой фазы и подложки кремния, происходившей во время и после фазового перехода.

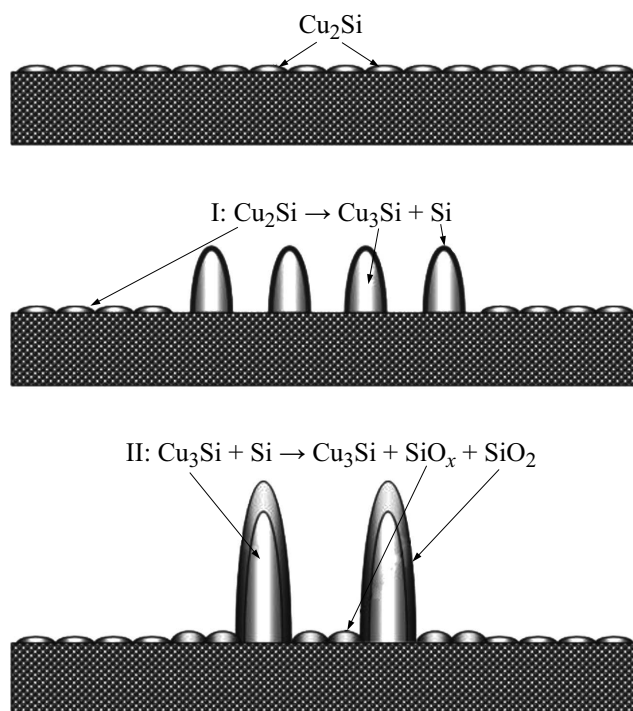


Рис. 2. Две стадии изменения состава и морфологии покрытия в результате воздействия соответственно зонда микроскопа (I — первая стадия) и воздушно-капельной среды воздуха (II — вторая стадия).

Действительно, при АСМ на влажном воздухе в области между зондом и поверхностью образца обычно присутствует капиллярная прослойка воды. А нанозерна (островки) силицида меди могут быть каталитическим активатором разложения воды на атомарный кислород и водород (см. [10]). Поэтому молекулы воды могут распадаться на атомы кислорода вблизи контакта наночастиц металла с острием зонда. В результате этого встречные потоки атомов кремния (из межзеренного пространства) и кислорода (в области вершин наночастиц) могут приводить к латеральному росту SiO_2 на поверхности гранул. Поскольку при агломерации покрытия поверхность кремния оголяется, возможно

образование SiO_x в области между гранулами, как это наблюдалось на чистом кремнии в [9]. Рис. 2. схематически иллюстрирует стадии изменения рельефа покрытия после воздействия зонда и после окисления.

Таким образом, результаты исследования указывают на фазовый переход в нанофазном смачивающем слое силицида меди на кремнии после его селективной активации давлением зонда атомно-силового микроскопа на воздухе.

Авторы выражают благодарность В.М. Ильященко за помощь в подготовке образцов и С.А. Китань за помощь в их АСМ-сканировании.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ФАНО по программе „Дальний Восток“ (госзадание № 0262-2015-0133).

Список литературы

- [1] *Marimuthu A., Zhang J., Linic S.* // Science. 2013. V. 339. P. 1590–1593.
- [2] *Frank F.C., Van der Merwe J.H.* // Proc. Roy. Soc. Lond. A. 1949. V. 198. P. 216–225.
- [3] *Болховитянов Ю.Б., Пчеляков О.П., Чикичев С.И.* // УФН. 2001. V. 171. С. 689–715.
- [4] *Dupraz M., Poloni R., Ratter K., Rodney D., De Santis M., Gilles B., Beutier G., Verdier M.* // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 235427.
- [5] *Роберте Д., Паунд Г.М.* // Новое в исследовании поверхности твердого тела / Под ред. Т. Джайядевайя, Р. Ванселола. М.: Мир, 1977. С. 82.
- [6] *Плюснин Н.И.* // Вестн. ДВО РАН. 2016. № 4 (188). С. 27–35.
- [7] *Плюснин Н.И., Тарима Н.И., Ильященко В.М., С.А. Китань С.А.* // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 7. С. 48–55.
- [8] *Плюснин Н.И., Ильященко В.М., Китань С.А., Тарима Н.А.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2011. № 8. С. 29–40.
- [9] *Латышев А.В., Насимов Д.А., Щеглов Д.В.* // Вестн. НГУ. Сер. Физика. 2009. Т. 4. В. 1. С. 47–55.
- [10] *Rodriguez J.A., Liu P., Wang X., Wen W., Hanson J., Hrbek J., Pérez M., Evans J.* // Catalys. Today. 2009. V. 143. P. 45–50.