

Применение методов сканирующей зондовой микроскопии в исследовании опаловых наноструктур

© Е.В. Панфилова, А.Б. Сырицкий, А.А. Доброносова

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

Представлены результаты исследования процесса формирования многослойных структур на основе опаловых пленок на сканирующем зондовом микроскопе Solver P-47 посредством атомно-силовой и туннельной микроскопии и токовой спектроскопии. Показано, что методы туннельной микроскопии пригодны для исследования слоистых структур хром — опал — золото — углерод. Приведены изображения поверхности и вольт-амперные характеристики, полученные по мере формирования структур по слоям. Установлено, что формирование пленочных структур на поверхности опаловых матриц начинается с формирования «островков» на вершинах сфер диоксида кремния. Выявлено, что нанесение углеродных пленок на поверхность структуры хром — опал — золото приводит к увеличению туннельных токов в зазоре зонд — образец. Представленные результаты могут быть использованы при разработке технологии формирования разнообразных слоистых структур на поверхности опаловых матриц, в частности, в производстве устройств фотоники, сенсорики и эмиссионных устройств.

Ключевые слова: *опал, опаловая матрица, тонкие пленки, углеродные структуры, вакуумное осаждение, сканирующая зондовая микроскопия, туннельная микроскопия, токовая спектроскопия*

Введение. Перспективы использования опаловых пленок связывают в настоящее время не только с фотоникой, но и с плазмоникой, сенсорикой, эмиссионной, лазерной и СВЧ-техникой, медициной и другими современными научными направлениями. В целях совершенствования технологий формирования необходимых структур проводится множество разнообразных исследований. Полезны и перспективны в этом отношении разработки нового оборудования, методов и методик, которые позволяют осуществлять комплексные исследования формируемых структур [1–3].

Один из таких способов — сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) с использованием техники атомно-силовой (АСМ) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Удобство его применения связано с возможностью размещать образец в атмосфере. С помощью АСМ исследуют практически любые материалы, в частности опаловые структуры [4]. Достоинством СТМ является сверхвысокое разрешение — по нормали к поверхности до 10^{-3} нм, вдоль осей, параллельных поверхности, — до 10^{-2} нм.

Современное оборудование позволяет исследовать топографию и морфологию поверхностей, осуществлять перемещение отдельных атомов, проводить локальные химические реакции, манипулировать

отдельными молекулами, изучать направление спинов атомов [5], отображать плотности состояний и работы выхода, получать зависимости $I(U)$, $I(Z)$, dI/dU и dI/dZ , где I — туннельная сила тока, U — напряжение в зазоре, Z — размер зазора, определять химический тип связи между атомами поверхности объекта и химический состав поверхностного слоя объекта (токовая спектроскопия) [6]. Туннельная сила тока, регистрируемая в процессе сканирования, достаточно мала — 0,5 пА...50 нА, что позволяет исследовать образцы с низкой проводимостью [7].

Цель настоящей работы — проведение послойного исследования методами АСМ и СТМ металл-диэлектрической пленочной композиции, созданной на основе опаловой пленки (опаловом подслое). Такие структуры можно использовать при создании усиливающих комбинационное рассеяние подложек [8], эмиссионных и сенсорных устройств [9].

Описание образцов. Выбор состава слоев пленочной композиции обусловлен перспективой создания эмиссионных структур на основе опаловой матрицы. Опаловая пленка (рис. 1) с размером сфер диоксида кремния 220...250 нм и толщиной порядка 700 нм была сформирована способом вертикального вытягивания из коллоидного раствора на подслое хрома, нанесенном на стеклянную подложку методом магнетронного распыления. Этим же методом на опаловую пленку была нанесена пленка золота толщиной от 20 до 200 нм. На поверхность золота плазмохимическим осаждением из газовой фазы был нанесен углеродный слой α -СН толщиной от 10 до 100 нм. Толщина пленок золота и углерода контролировалась на образце-свидетеле — стеклянной подложке. Пленка хрома обеспечивала проводимость для исследования на СТМ и приемлемую адгезию опала к подложке. Слой опала выполнял функцию матрицы для формирования топологии верхних слоев. Пленка золота служила катализатором для роста углеродных наноструктур.

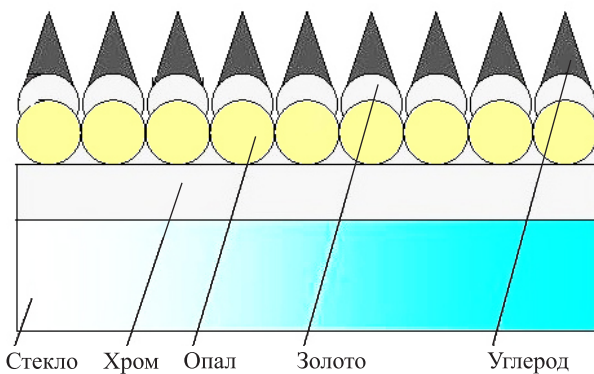


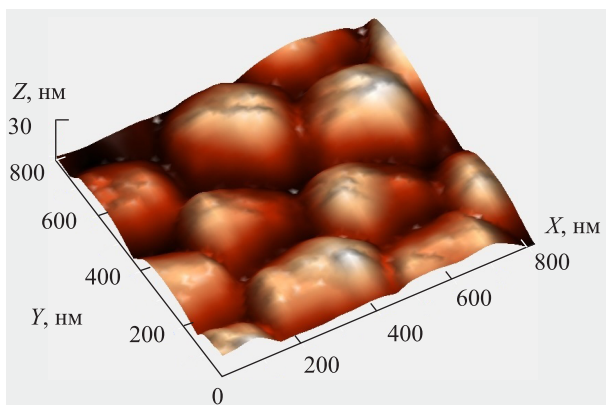
Рис. 1. Схематическое изображение опытного образца опаловой наноструктуры

Исходя из проведенных ранее исследований [4], [10], выбрана толщина слоев. При анализе СТМ-изображений опаловых пленок было обнаружено [10], что приемлемое качество изображения можно получить только для небольшой толщины пленки опала, составляющей один–три глобулярных слоя (200...750 нм). Выявленная зависимость топологии поверхности слоя золота, которое осаждалось на поверхность опаловой матрицы, от толщины золотой пленки, измеряемой на гладком образце-свидетеле, определила выбор толщины пленок золота. В работе [4] показано, что на начальном этапе роста пленки металл осаждается на вершинах составляющих опаловую матрицу сфер оксида кремния, далее пленка разрастается и поверхность начинает сглаживаться, но до толщины порядка 200 нм при диаметре сфер 200...250 нм ее рельеф повторяет рельеф матрицы.

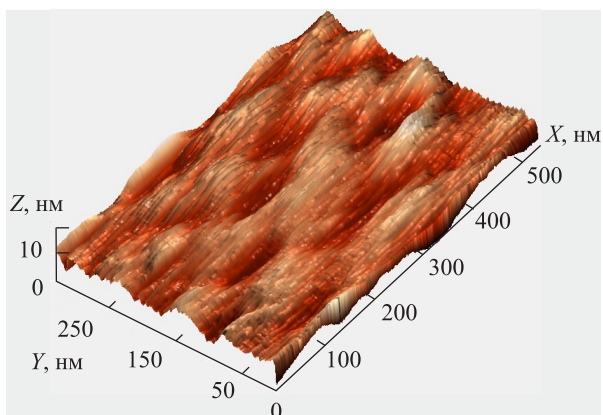
Проведение исследований образцов. Работы осуществлялись на СЗМ Solver P-47 посредством АСМ в полуконтактном режиме и СТМ в топографическом режиме по методу постоянного тока и в режиме токовой спектроскопии. Минимальный шаг СТМ-сканирования 0,006 нм. Ранее обнаружено [8], что изображение поверхности опаловых пленок на металлическом подслое зависит от туннельного напряжения, создаваемого в зазоре. Данный эффект, скорее всего, не связан с переносом массы и объясняется наличием эмиссионных процессов. При сканировании напряжение составляло от 0,1 до 1,0 В.

В ходе исследований получены данные о возможности изучения металл-диэлектрических многослойных опаловых структур с помощью СТМ. Для обеспечения возможности сканирования сумма значений толщины слоев опала, золота и углерода не должна превышать 1 мкм. Причем можно получить непосредственно изображения поверхности образцов и их вольт-амперные характеристики.

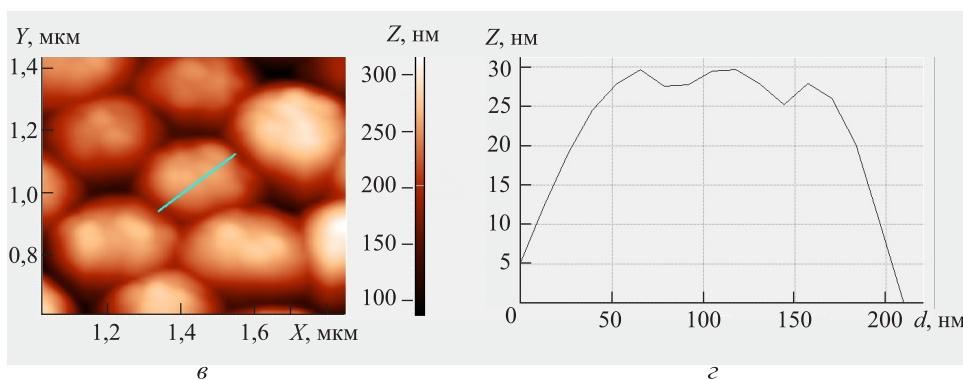
Качество изображения зависит от толщины отдельных пленок. Выявлено, что для композиций хром — опал — золото метод СТМ доступен при толщине пленок золота 100...200 нм. Этот факт подтверждает представленный в работе [4] механизм формирования пленок металла на опаловой матрице. При толщине 100 нм начинается заполнение межсферических пустот осаждаемым материалом, который при небольшой толщине опаловой пленки достигает подслоя хрома. Сформированные на вершинах сфер «островки» металла разрастаются и соединяются — формируется сплошная пленка. Туннельные токи увеличиваются, и образец становится доступным для исследования методом СТМ. Структура и, следовательно, проводимость углеродного слоя также зависят от толщины. Для рассматриваемых образцов качество полученных методом СТМ изображений поверхности композиции хром — опал — золото — углерод с толщиной верхней пленки углерода 100 нм было лучше, чем у более тонких пленок, и близко к качеству изображения, полученного посредством АСМ (рис. 2).



а



б



в

д

Рис. 2 (начало). Трехмерные модели рельефа углеродных структур, полученные методами АСМ (а) и СТМ (б), изображения поверхности (в, д) и профили (з, е) углеродных структур, полученные методами АСМ и СТМ соответственно

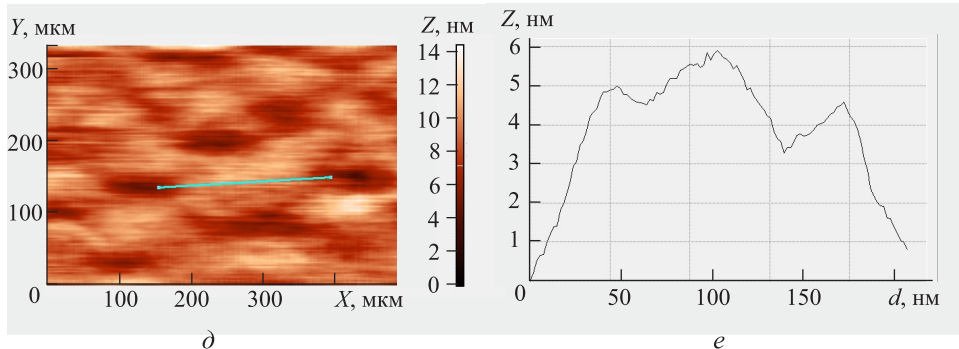


Рис. 2 (окончание). Трехмерные модели рельефа углеродных структур, полученные методами АСМ (а) и СТМ (б), изображения поверхности (в, д) и профили (з, е) углеродных структур, полученные методами АСМ и СТМ соответственно

Несмотря на некоторую зашумленность, полученное методом СТМ изображение пригодно для анализа рельефа поверхности изучаемых структур.

Обсуждение полученных результатов. Можно свидетельствовать об открывшейся возможности комплексного послойного исследования пленочной структуры по мере ее выращивания (рис. 3). Соответственно, обсуждение построено на сопоставлении изменяющихся профилей поверхности образцов (рис. 4) и вольт-амперных характеристик зазора зонд — образец (рис. 5), полученных на различных этапах формирования образца — от однослойной структуры (см. рис. 3, а) до пленочной композиции (см. рис. 3, в).

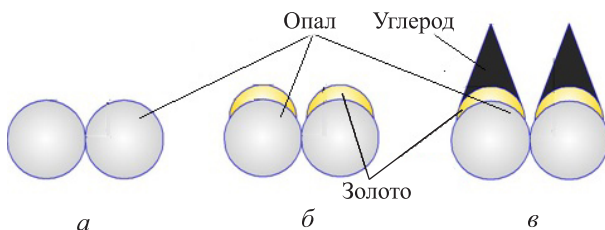


Рис. 3. Слои пленочной композиции образца, осаждаемые на подслое хрома:
 а — опаловая пленка; б — пленка золота, сформированная на опаловой пленке; в — пленка углерода, сформированная на пленке золота

Сопоставление профилей поверхностей пленок опала (см. рис. 4, а) и сформированных затем на них слоев золота (см. рис. 4, б) в очередной раз подтверждает выявленный ранее [4] и упомянутый выше механизм роста металлических пленок на поверхности опаловой матрицы. Исследование изображений и профилей поверхности осажденного на слой

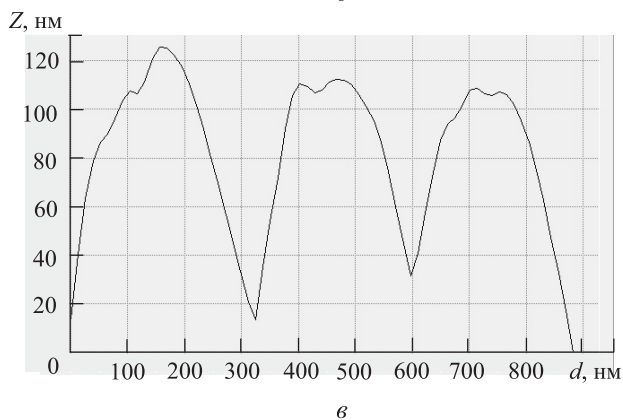
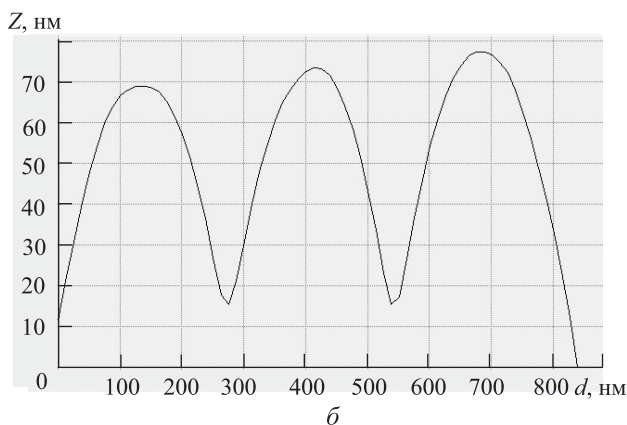
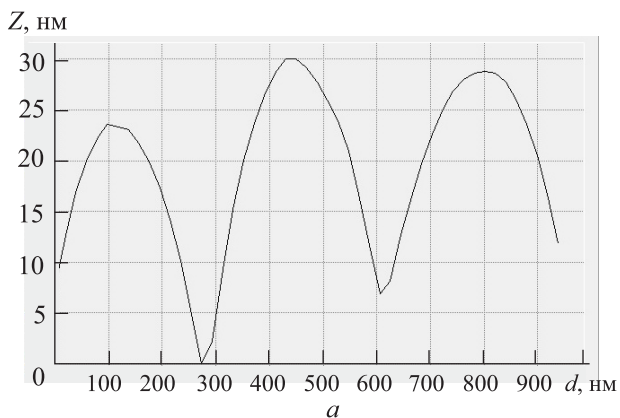


Рис. 4. Профили рельефа поверхности образцов (а–в см. рис. 3)

золота углерода (см. рис. 4, в) показало, что углеродные структуры сформировались преимущественно на участках, расположенных над вершинами сфер диоксида кремния на «островках» золота, что привело к увеличению высоты рельефа этих участков. Слой углерода имеет «пупырчатую» поверхность, это заметно и на изображении поверхности (см. рис. 2, а, в), и на профилях рельефа (см. рис. 2, в, з,

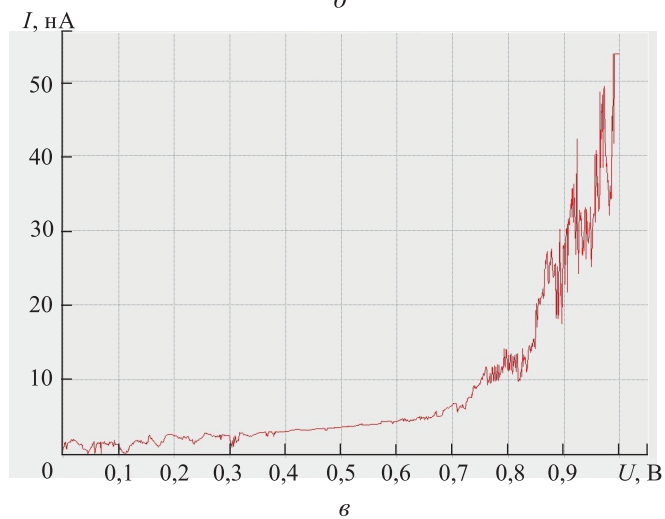
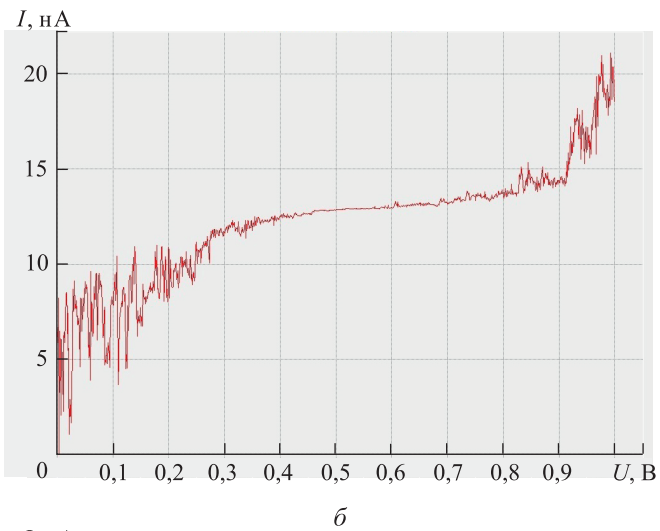
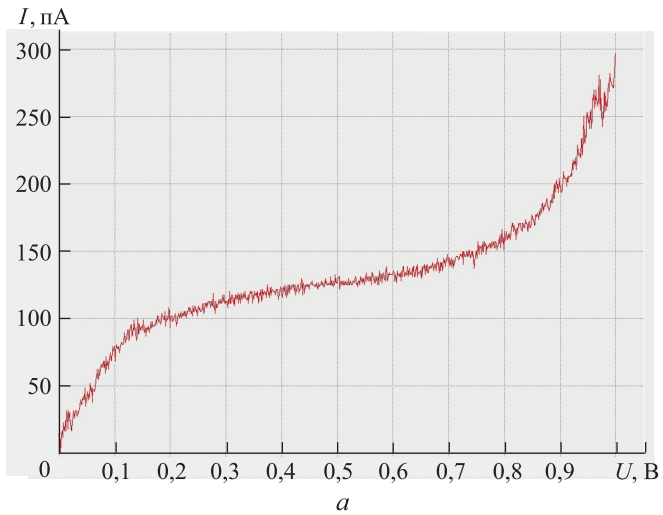


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики зазора зонд — образец (а–в см. рис. 3)

рис. 4, в). При этом рельеф вершин стал более развитым. Причем нанесение углерода не из газовой фазы, а магнетронным методом, выполненное для сравнения на некоторых образцах, привело к формированию поверхности с аналогичным характером рельефа.

Благодаря полученным вольт-амперным характеристикам образцов пленочной композиции и отдельных слоев обнаружен небольшой гистерезис, появление которого обусловлено нелинейностью пьезокерамики. Анализ вольт-амперных характеристик подтверждает зависимости, обнаруженные при топографических исследованиях. Для пленок опала кривая $I(U)$ (см. рис. 5, а) имеет нелинейный симметричный вид, свойственный контакту металл — диэлектрик. Нанесение золота толщиной 100 нм и более на поверхность опаловой пленки сохраняет характер зависимости, но приводит к увеличению значений силы тока (см. рис. 5, б). Последующее осаждение углерода влечет за собой изменение характера зависимости $U(I)$ (см. рис. 5, в), выраженное сильнее для образцов с большей толщиной углеродной пленки в исследованном диапазоне толщины. Количественная оценка усиления электрического поля на образцах с углеродными пленками толщиной 100 нм на свидетеле, выполненная в координатах Фаулера — Нордгейма, говорит о том, что при напряжении 1,0 В для некоторых точек коэффициент усиления поля в зазоре зонд — подложка достигал значений 400...420.

Заключение. Полученные результаты свидетельствуют о перспективах, которые предоставляет метод СЗМ, для изучения топографии и электрофизических свойств структур на основе опаловых пленок. Его уникальность обусловлена возможностью сочетания нескольких методов исследования одного образца. Постоянное совершенствование оборудования и использование новых методик позволяют говорить о неисчерпанных на данный момент возможностях методов СЗМ. Развитие работы авторы видят в создании и исследовании эмиссионных структур, сформированных на опаловом подслое.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Крутиков В.Н. *Метрологическое обеспечение нанотехнологий и продукции микроиндустрии*. Москва, Логос, 2011, 592 с.
- [2] Комшин А.С., Сырицкий А.Б. Метрологическое обеспечение нанотехнологий в промышленных условиях. *Наноинженерия*, 2014, № 4, с. 14–19.
- [3] Leach R.K. *Fundamental Principles of Engineering Nanometrology*. Oxford, U.K.; Waltham M.A: William Andrew, 2014, 349 p.
- [4] Беседина К.Н., Вострикова А.В., Двухшерстова О.О., Калинин В.Н., Панфилова Е.В. Исследование процесса нанесения тонких пленок на наноструктурированную поверхность. *Наноинженерия*, 2013, № 12, с. 36–39.
- [5] Stroscio J.A., Kaiser W.J. *Scanning Tunneling Microscopy*. Academic Press, Inc., California, 2013, 459 p.

- [6] Смирнов Е.В. Сканирующая микроскопия в измерениях нанообъектов. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2013, вып. 6.
URL: <http://engjournal.ru/catalog/nano/hidden/809.html> (дата обращения 31.07.2017).
- [7] Solver P47 users guide. Customer support. *NT-MDT. Spectrum Instruments*.
URL: <http://www.ntmdt-si.com/support> (дата обращения 31.07.2017).
- [8] Hassel T., Lagonigro L., Peacock A.C., Yoda S., Brown P.D., Sazio P.J.A., Howdle S.M. Silver Nanoparticle Impregnated Polycarbonate Substrates for Surface Enhanced Raman Spectroscopy. *Adv. Func. Mater.*, 2008, vol. 18, no. 8, pp. 1265–1271.
- [9] Chae W.-S., Yu H., Nam S.-K. Bimodal porous gold opals for molecular sensing. *Electronic material letters*, 2013, no. 9(6), pp. 783–786.
- [10] Вагулина Е.В., Сырицкий А.Б., Панфилова Е.В. Результаты исследования планарных опаловых структур методами сканирующей туннельной микроскопии. *Наноинженерия*, 2015, № 1, с. 3–6.

Статья поступила в редакцию 01.09.2017

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Панфилов Е.В., Сырицкий А.Б., Доброносова А.А. Применение методов сканирующей зондовой микроскопии в исследовании опаловых наноструктур. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2018, вып. 1.

<http://dx.doi.org/10.18698/2308-6033-2018-1-1721>



Панфилова Екатерина Вадимовна — канд. техн. наук, доцент кафедры «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Научные интересы: нанотехнологии, коллоидные наноструктуры, тонкие пленки. Имеет более 120 опубликованных научных работ. e-mail: ev-panfilova@mail.ru



Сырицкий Антони Борисович — канд. техн. наук, доцент кафедры «Метрология и взаимозаменяемость» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Научные интересы в области нанометрологии, а также фазохронометрических измерительных технологий. Автор более 50 научных работ. e-mail: syritsky@yandex.ru



Доброносова Алина Александровна — аспирант кафедры «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Научные интересы: нанотехнологии, тонкие пленки. Имеет 19 научных работ. e-mail: dobronosova.bmstu@yandex.ru

Application of scanning probe microscopy in the research of opal nanostructures

© E.V. Panfilova, A.B. Syritsky, A.A. Dobronosova

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, 105005, Russia

The article describes the results of the research of formation of multilayer structures based on opal films, using scanning probe microscope Solver P-47 by means of atomic force and tunneling microscopy and current spectroscopy. The research shows that tunneling microscopy methods are suitable for studying chromium-opal-gold-carbon layered structures. Surface images and current-voltage characteristics of each layer obtained in the process of forming structures are shown. Results suggest that the formation of film structures on the surface of opal matrices begins with the formation of “islands” on tops of silica spheres. Findings of the research show that the deposition of carbon films on the surface of the chrome-opal-gold structure results in tunnel current increase in the probe-sample gap. The presented results can be used in the development of technology for the formation of various layered structures on the surface of opal matrices, in particular, in the production of photonic devices, sensors and emission devices.

Keywords: opal, opal matrix, thin films, carbon structures, vapor-phase deposition, scanning probe microscopy, tunnel electron microscopy, current spectroscopy

REFERENCES

- [1] Krutikov V.N. *Metrologicheskoe obespechenie nanotekhnologiy i produktsii nanoindustrii* [Metrological support of nanotechnologies and nanoindustry products]. Moscow, Logos Publ., 2011, 592 p.
- [2] Komshin A.S., Syritsky A.B. *Nanoinzheneriya — Nanoengineering*, 2014, no. 4, pp. 14–19.
- [3] Leach R.K. *Fundamental Principles of Engineering Nanometrology*. Elsevier, Inc. Publ., 2014, 349 p.
- [4] Besedina K.N., Vostrikova A.V., Dvukhshestova O.O., Kalinin V.N., Panfilova E.V. *Nanoinzheneriya — Nanoengineering*, 2013, no. 12, pp. 36–39.
- [5] Stroscio J.A., Kaiser W.J. *Scanning Tunneling Microscopy*. California, Academic Press, Inc. Publ., 2013, 459 p.
- [6] Smirnov E.V. *Inzhenernyy zhurnal: nauka i innovatsii — Engineering Journal: Science and Innovation*, 2013, issue 6.
Available at: <http://engjournal.ru/catalog/nano/hidden/809.html> (accessed July 31, 2017).
- [7] *NT-MDT. Solver P47 users guide. Customer support. NT-MDT. Spectrum Instruments*. Available at: <http://www.ntmdt-si.com/support> (accessed July 31, 2017).
- [8] Hassel T., Lagonigro L., Peacock A.C., Yoda S., Brown P.D., Sazio P.J.A., Howdle S.M. *Advanced Functional Materials*, 2008, vol. 18, no. 8, pp. 1265–1271.
- [9] Chae W.-S., Yu H., Ham S.-K. *Electronic material letters*. 2013, no. 9 (6), pp. 783–786.
- [10] Vagulina E.V., Panfilova E.V., Syritsky A.B. *Nanoinzheneriya — Nanoengineering*, 2015, no. 1, pp. 3–6.

Panfilova E.V., Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Electron Beam Technologies in Mechanical Engineering, Bauman Moscow State Technical University. Research interests: nanotechnologies, dispersed nanoparticles, thin films. e-mail: ev-panfilova@mail.ru

Syritsky A.B., Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Metrology and Interchangeability, Bauman Moscow State Technical University. Research interests: nanometrology, phase-chronometric measuring technologies. e-mail: syritsky@yandex.ru

Dobronosova A.A., post-graduate student, Department of Electron Beam Technologies in Mechanical Engineering, Bauman Moscow State Technical University. Research interests: nanotechnologies, thin films. e-mail: dobronosova.bmstu@yandex.ru