

Атомно-силовая микроскопия наноструктурированных материалов при селективном химическом травлении

А.А.Бухараев, А.А.Можанова, Н.И.Нургазизов, Д.В.Овчинников

Казанский физико-технический институт КНЦ РАН

e-mail: bukh@dionis.kfti.kcn.ru.

Первые результаты по использованию селективного химического травления в атомно-силовой микроскопии показали, что этот метод может быть успешно использован для визуализации тонких деталей морфологии приповерхностных слоев наноструктурированных материалов [1]. В основе метода лежит различие в скорости химического травления отдельных нанофрагментов, входящих в состав исследуемого вещества, в силу этого формирующаяся в процессе послойного травления морфология поверхности отражает внутреннюю структуру таких материалов. Возможны два режима измерений: *ex situ*, когда после определенного времени травления образец извлекается из раствора и АСМ-измерения проводятся на воздухе; *in situ*, когда АСМ-измерения осуществляются непосредственно в жидкой среде путем последовательного получения изображений одного и того же участка поверхности образца в процессе его химической модификации. Достоинством первого метода является возможность использовать динамические режимы АСМ-измерений (*tapping mode*) и кантилеверы со сверхострыми иглами с радиусом закругления до 10 нм, что обеспечивает максимальное разрешение, кроме того, изменение свойств образца после травления можно контролировать другими экспериментальными методами. Во втором случае травление поверхности изучается в реальном масштабе времени и можно получать данные о кинетике физико-химических процессов на границе жидкость-твердое тело. В частности, кинетику формирования микрорельефа в процессе селективного травления можно отображать в виде зависимости от времени таких параметров как размах высот (S_y) и среднеквадратичная поверхностная шероховатость (S_q).

В настоящей работе представлены полученные указанными методами новые данные о структуре диоксида кремния, в приповерхностном слое которого методом ионной имплантации сформированы заглубленные наночастицы железа. Наряду с АСМ в исследованиях использовались оптическая спектрофотометрия и измерения ферромагнитного резонанса.

Образцы представляли собой пластины оптически полированного кварцевого стекла, а также пластины Si *n*-типа, поверхность которых покрывал слой SiO₂ толщиной до 100 нм, полученный методом термоокисления. На одной из пластин с помощью фотолитографии была сформирована одномерная периодическая структура типа дифракцион-

ной решетки с периодом 3 мкм, состоящая из отдельно расположенных на Si полосок SiO₂ прямоугольного сечения высотой 100 нм и шириной 1,5 мкм. Образцы облучались на ионном ускорителе ИЛУ-3 ионами Fe⁺ с энергией 40 кэВ и дозами до 2х10¹⁷ ион/см². В экспериментах использовались водные растворы с концентрацией HF от 0.1 до 0.025% . АСМ-измерения проводились на зондовом микроскопе Р4-МДТ-18 RM, который был оснащен разработанной нами жидкостной ячейкой для проведения измерений в слабых растворах HF.

Ранее нами было показано [2], что при имплантации в SiO₂ ионов железа в приповерхностном слое на глубине до 60 нм (при энергии ионов 40 кэВ) формируются отдельно расположенные захороненные ферромагнитные наночастицы αFe. Схема, отражающая в виде поперечного сечения внутреннюю структуру SiO₂ после имплантации, представлена на рис.1а. Присутствие ферромагнитных частиц железа в приповерхностных слоях подтверждалось результатами оптических и ФМР измерений. Горизонтальные размеры частиц были оценены с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и лежали в интервале от 15 до 100 нм [2]. Однако о вертикальных размерах частиц и глубине их залегания можно было судить лишь по косвенным данным. Известно, что при взаимодействии ряда переходных металлов с HF на их поверхности образуется малорастворимая защитная пленка, препятствующая дальнейшему взаимодействию металла с кислотой [3], кроме того, как нами было недавно продемонстрировано [4], скорость травления SiO₂, содержащего индуцированные ионной бомбардировкой радиационные дефекты в несколько раз выше, чем у неимплантированного SiO₂. В силу этого можно было предположить, что облученный SiO₂ в HF будет растворяться быстрее чем αFe и в процессе растворения на поверхности будут появляться наночастицы железа, которые можно будет обнаружить с помощью АСМ.

На рис. 1 представлены АСМ-изображения имплантированного железом кварцевого стекла, полученные *ex situ* после травления в 0.025% растворе HF в течение различного времени в режиме *tapping mode* и соответствующие схемы, отражающие в сечении структуру образца. Хорошо видно, что поверхность исходного образца и относительно ровная, при травлении вначале формируется характерная структура, представленная на рис.1б', затем развивается более глубокий рельеф (рис.1б*'- г'), высота которого на конечной стадии травления уменьшается. С увеличением времени травления оптическое поглощение и сигнал ФМР постепенно уменьшаются. Например, после травления в течение 68 мин оптическое поглощение от наночастиц αFe составляет всего 5% по сравнению с исходным образцом.

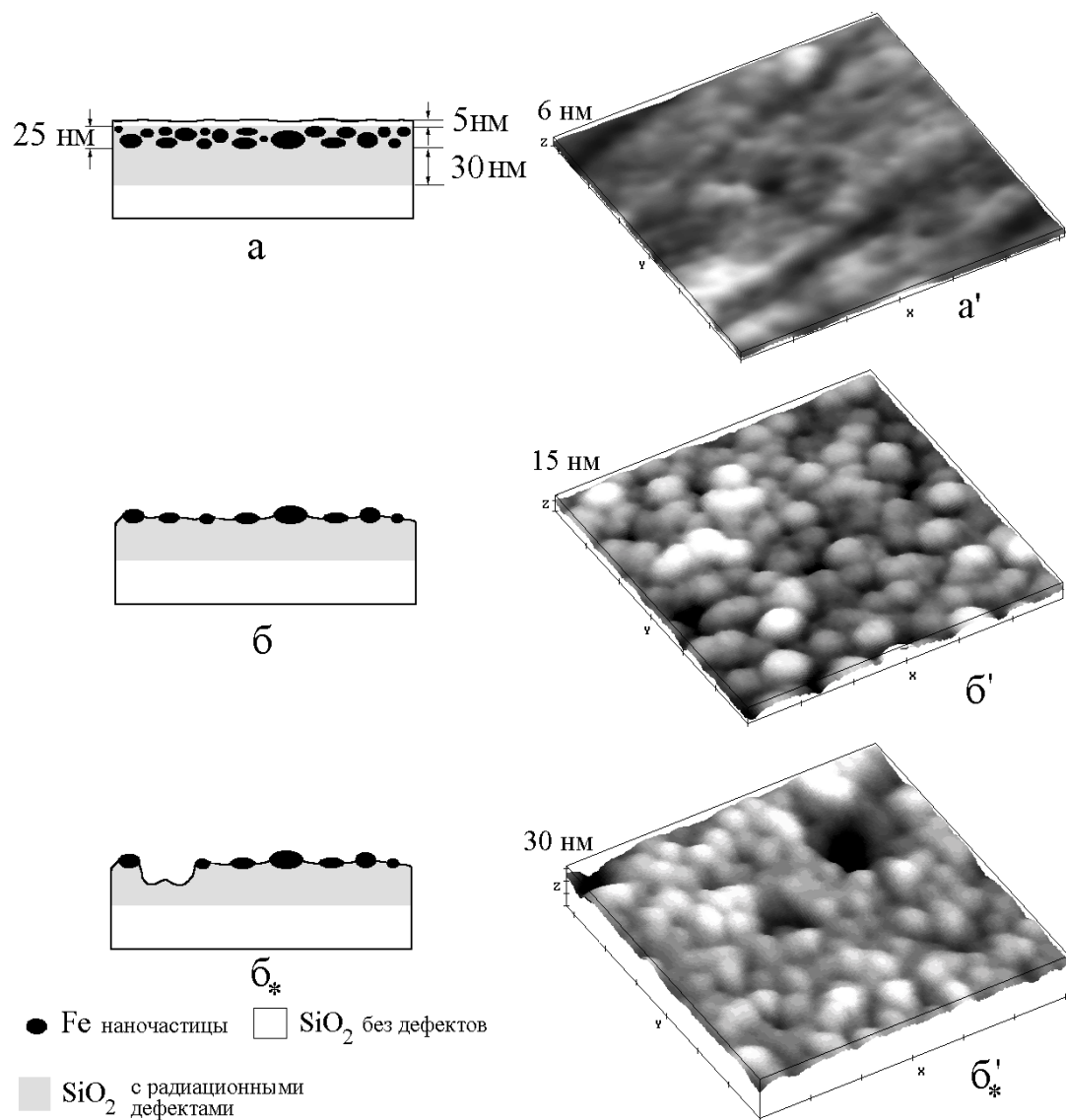


Рис.1. (Первая часть). Схематическое изображение сечения имплантированного железом кварцевого стекла (а - б*) и соответствующие им АСМ-изображения, полученные в режиме *tapping mode* и отображающие *ex situ* поверхность после травления в 0.025% водном растворе HF в течение различного времени: а' - исходное состояние, б' - 40, б* - 62 мин травления. Масштаб: X, Y : 100 нм.

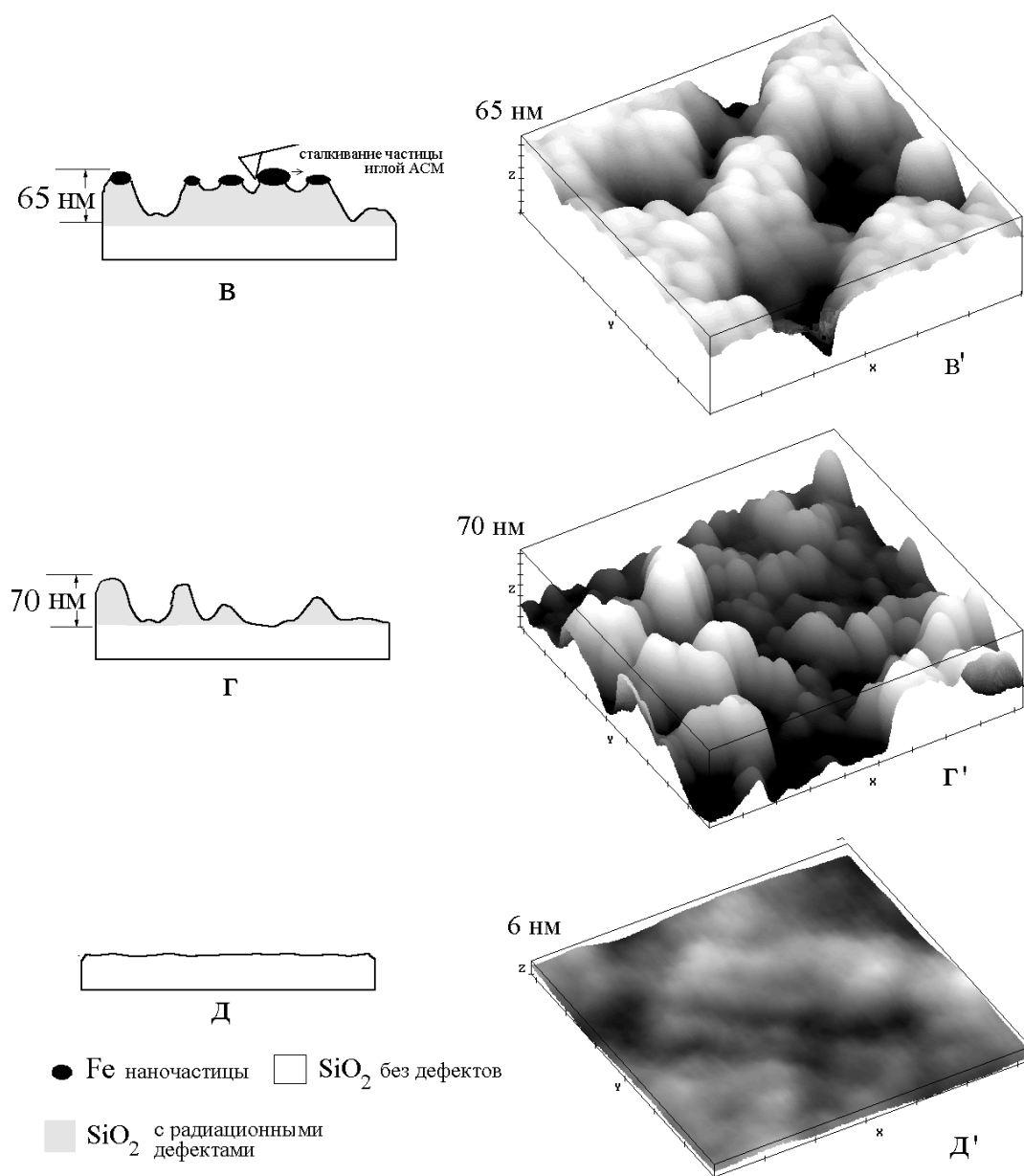
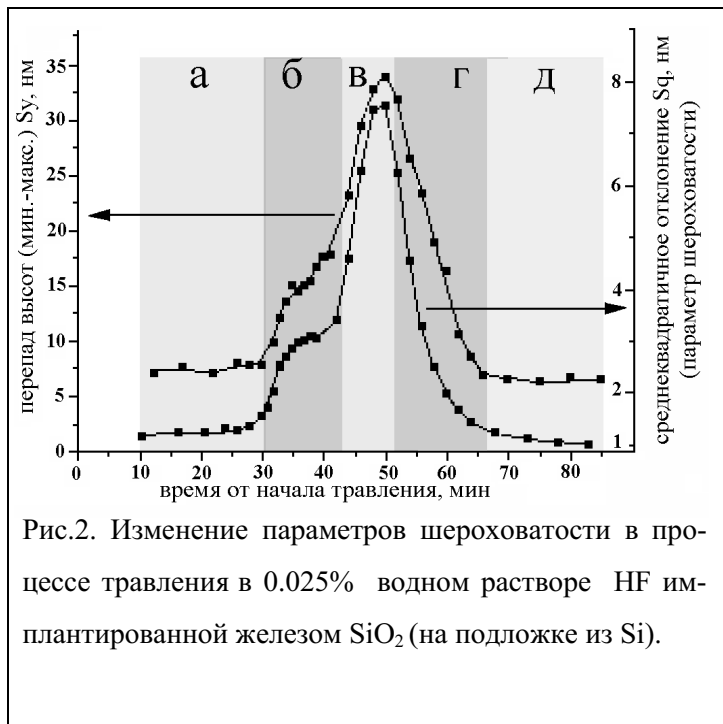


Рис.1. (Вторая часть) Схематическое изображение сечения имплантированного железом кварцевого стекла (в - д) и соответствующие им АСМ-изображения, полученные в режиме *tapping mode*, отображающие *ex situ* поверхность после травления в 0.025% водном растворе HF в течение различного времени: в' - 68, г' - 75, д' - 82 мин травления. Масштаб: X, Y : 100 нм.

На рис. 2 приведены кривые, отражающие изменение параметров шероховатости (S_y) и (S_q) в зависимости от времени травления, полученные с помощью АСМ-измерений *in situ* имплантированных полосок SiO_2 на Si .

Сравнительный анализ результатов, полученных в режиме *in situ* и *ex situ* для



кварцевого стекла и SiO_2 на Si , показал, что в травлении этих образцов имеются общие закономерности. Это позволило описать процесс травления следующим образом: первые 20-30 мин (период а) травление идет медленно, благодаря защитному слою под которым находятся частицы αFe , затем после стравливания слоя, толщиной 5-10 нм, начинает формироваться микрорельеф за счет выхода на поверхность нано-

частиц (период б), при этом на АСМ-изображениях наблюдаются характерные образования, которые можно связать с выступившими на поверхности наночастицами металлов. Измерения в режиме *ex situ* при использовании *tapping mode* (радиус закругления иглы порядка 10 нм) с учетом эффекта свертки игла-образец показали, что горизонтальные размеры таких выступов лежат в интервале от 20 до 80 нм, что хорошо согласуется с полученными ранее данными о горизонтальных размерах заглубленных наночастиц αFe . В конце этого периода (б*) начинается травление радиационно-поврежденного слоя SiO_2 , который расположен ниже слоя наночастиц, что приводит к формированию развитого микрорельефа (в). В это же время, как будет показано ниже, отчетливо наблюдается явление отрыва наночастиц от поверхности под действием иглы АСМ. Существенно, что измерения оптического поглощения и ФМР, показали, что соответствующие сигналы от частиц αFe существенно уменьшается в периоды б и б*, а в течение периода в полностью пропадают. На завершающей стадии травления (периоды г и д) сформированный микрорельеф постепенно сглаживается. Характерно, что толщина слоя, стравленного к этому моменту составляет около 60-70 нм, что близко к величине максимального пробега в SiO_2 ионов Fe^+ с энергией 40 кэВ [5].

На АСМ-изображениях, полученных в период *в* можно наблюдать как в процессе травления с поверхности исчезают наночастицы (рис.3). Характерная форма наблюдав-

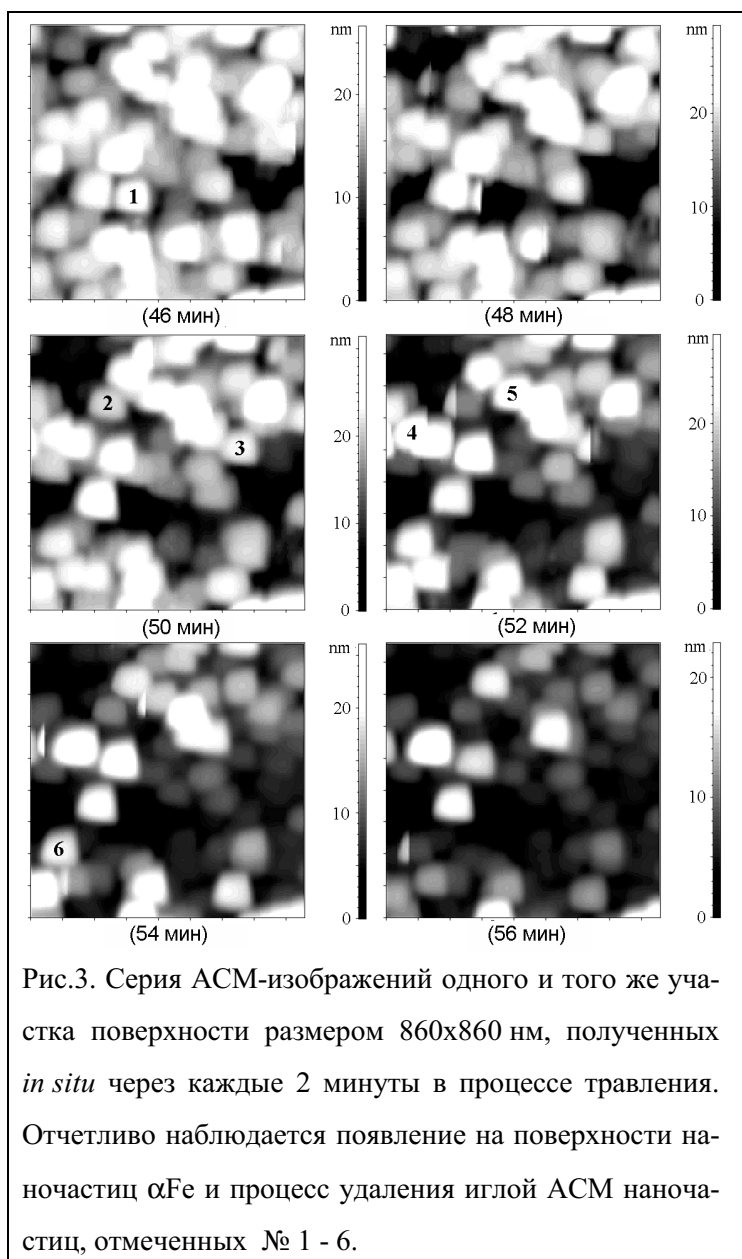


Рис.3. Серия АСМ-изображений одного и того же участка поверхности размером 860х860 нм, полученных *in situ* через каждые 2 минуты в процессе травления. Отчетливо наблюдается появление на поверхности наночастиц α Fe и процесс удаления иглой АСМ наночастиц, отмеченных № 1 - 6.

шихся выступов (в виде трапеции) - результат известного эффекта свертки пирамидального кончика иглы АСМ и частицы. Похожая форма АСМ-изображений наблюдалась нами ранее при получении в контактной моде изображений сферических частиц Ni [6]. В процессе послойного травливания SiO_2 , после выхода заглубленной частицы на поверхность, очевидно уменьшаются силы, удерживающие ее на поверхности. В этом случае, воздействия на такую частицу иглы кантилевера в процессе сканирования может оказаться достаточно, чтобы удалить частицу с поверхности. В серии АСМ-изображений (рис.3), последовательно полученных

in situ на одном и том же мес-

те хорошо видно, как исчезают частицы, обозначенные под номерами 1-6. В ряде случаев можно отчетливо наблюдать сам момент удаления частицы иглой АСМ с поверхности. Например, если на рис. 3 на 46 минуте видна частица под № 1, то на этом же месте на 50 минуте она уже отсутствует, в то время как на 48 минуте на этом месте видна только ее левая половинка. Исчезновение правой части изображения наночастицы происходит из-за ее удаления иглой АСМ. Поскольку сканирование идет параллельно оси ординат, а изображение формируется слева направо, то на АСМ-изображении видна только левая часть выступа от такой частицы до момента ее отрыва с поверхности. С помощью иглы

удаляются с поверхности также частицы, отмеченные № 2 - 6. Анализируя последовательно изображения на рис.3 можно заметить, что исчезновение некоторых наночастиц происходит без заметного воздействия со стороны иглы. Характерно также, что после удаления частицы под ней наблюдается иногда выступ в виде фундамента, горизонтальные размеры которого меньше самой частицы, как это отображено схематически на рис.1в. Оценивая высоту рельефа до и после удаления наночастицы, можно сделать вывод об ее толщине, которая для разных частиц имела значения от 5 до 20 нм.

Таким образом, АСМ исследования при селективном химическом травлении в режиме *in situ* и *ex situ* показали, что большинство наночастиц имеют форму, близкую к дискообразной с диаметром от 20 до 80 нм и отношением толщины к диаметру 1:4, наночастицы захоронены на глубине до 30 нм, под ними расположен радиационно-нарушенный слой SiO_2 толщиной 30 - 40 нм. Хорошее совпадение данных о горизонтальных размерах, полученных с помощью АСМ и ПЭМ, анализ изменения сигналов ФМР и оптического поглощения от наночастиц αFe при травлении SiO_2 позволяет утверждать, что наблюдаемые с помощью АСМ и селективного химического травления наночастицы представляют собой наночастицы αFe .

Работа поддержана РФФИ (грант 98-03-32753), Министерством науки и технологий РФ (Программа "Перспективные технологии и устройства микро- и нанoeлектроники", грант 02.04.3.1.40.Э.22; Программа "Физика твердотельных наноструктур, грант 96-1034).

Литература

1. Бухараев А.А., Бухараева А.А., Нургазизов Н.И. Материалы Всероссийского совещания "Зондовая микроскопия 98", 2-5 марта, Нижний Новгород, 1998, стр. 132-137.
2. Бухараев А. А., Казаков А. В., Манапов Р. А., Хайбуллин И. Б. ФТТ, 1991, **33**, 1018.
3. Глинка Н.Л. Общая химия. Ленинград: Химия. 1986. с. 350
4. Бухараев А.А., Бухараева А.А., Нургазизов Н.И., Овчинников Д.В. Письма в ЖТФ, 1998, **24**(21), 81.
5. Буренков А. Ф., Комаров Ф. Ф., Кумахов М. А., Темкин М. М., Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей, Минск, Изд.БГУ, 1980, с.283.
6. Бухараев А.А., Куковицкий Е.Ф., Овчинников Д.В., Саинов Н.А., Нургазизов Н.И. ФТТ, 1997, 39, 2065.