

## **Визуализация физико-химических процессов на границе жидкость - твердое тело с помощью атомно-силового микроскопа.**

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

Казанский физико-технический институт КНЦ РАН

e-mail: niazn@kfti.kcn.ru

Атомно-силовой микроскоп (АСМ) позволяет проводить исследования топографии поверхности с высоким пространственным разрешением. Дополнительным преимуществом АСМ является возможность изучать поверхность твердого тела в жидкой среде. Это позволяет проводить измерения непосредственно *in situ* во время процессов химического травления или растворения вещества [1]. Если компоненты, из которых состоит исследуемый образец, имеют различную скорость травления, то на основе анализа получаемой при помощи АСМ информации можно делать выводы о структуре и составе исследуемого образца. Значительный интерес при этом представляют многофазные наноструктурированные объекты.

К сожалению, на основе анализа изображений, получаемых с помощью АСМ, не всегда удается сделать однозначный вывод о механизмах травления таких объектов. Компьютерное моделирование АСМ-изображений, получаемых при травлении подобных структур, позволяет существенно продвинуться в понимании физико-химических процессов на границе между жидкостью и твердым телом. Количественной характеристикой, описывающей кинетику формирования микро- и нанорельефа в процессе травления, является изменение со временем параметров шероховатости отображаемого в АСМ участка поверхности. Совпадение морфологий модельных и экспериментальных АСМ-изображений, а также зависимостей параметров шероховатости поверхности от времени травления, дает основание быть уверенным в состоятельности предложенной структурной модели и механизма селективного травления.

Данная работа посвящена сравнению компьютерных и реальных АСМ-экспериментов по травлению в HF приповерхностного слоя  $\text{SiO}_2$ , подвергнутого высокодозовой бомбардировке ионами  $\text{Fe}^+$  с энергией 40 кэВ. Как нами было показано ранее, такие образцы представляют собой двухфазную наноструктуру, представляющую собой диоксид кремния с диспергированными в нем изолированными наночастицами  $\alpha\text{-Fe}$ . Размеры и форма наночастиц  $\alpha\text{-Fe}$  зависит от дозы облучения [2].

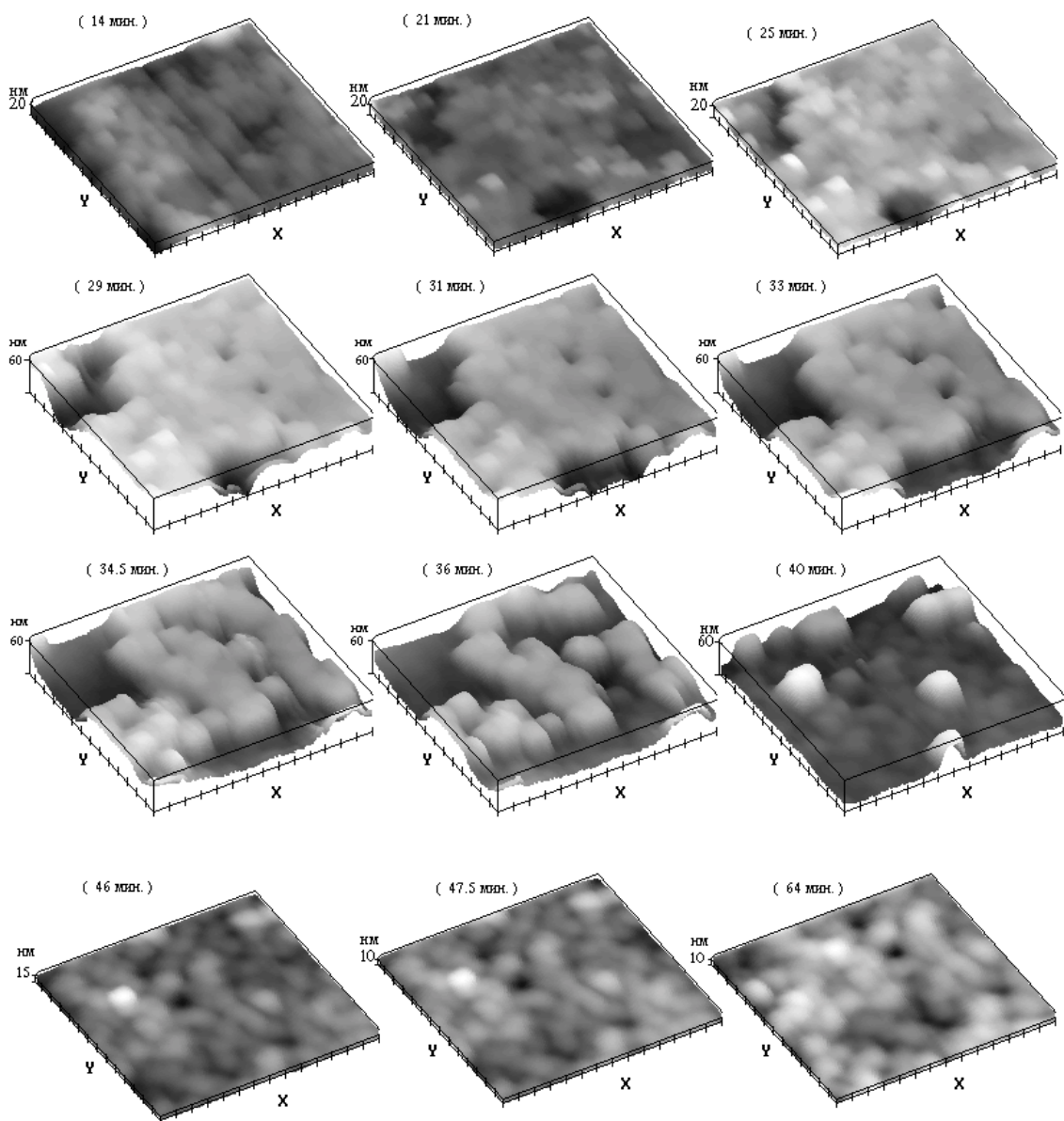


Рис. 1. Серия АСМ-изображений одного и того же участка поверхности  $\text{SiO}_2$  содержащего диспергированные наночастицы  $\alpha\text{-Fe}$ , полученная при травлении в 0.05% водном растворе HF. В скобках указано время от начала травления. Масштаб X,Y: 100 нм.

Мы проводили травление образцов в водных растворах HF с концентрацией 0.025-1% в специально сконструированной нами жидкостной ячейке АСМ. Для работы использовался зондовый микроскоп Solver P4-SPM-18RM. Последовательность изображений поверхности, полученных с помощью АСМ во время эксперимента по травлению образца с дозой облучения  $0.8 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> приведена на рис. 1 (в скобках указано время прошедшее с начала травления). Первоначально на основе анализа АСМ-измерений мы предположили, что наблюдаемое изменение морфологии поверхности при травлении объясняется тем, что наночастицы железа травятся медленнее, чем диоксид кремния [3]. Однако более поздние исследования, при которых АСМ-изображения после травления сопоставлялись с данными ФМР и оптической спектрофотометрии этих же образцов, привели к выводу, что наночастицы  $\alpha$ -Fe в водных растворах HF растворяются значительно быстрее, чем диоксид кремния.

Известные к настоящему времени данные о структуре таких объектов позволяют считать, что при относительно малых дозах облучения (до  $10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>), наночастицы  $\alpha$ -Fe имеют размеры в пределах от 20 до 200 нм и практически все заглублены в приповерхностном слое (рис.2) и защищены сверху тонким слоем SiO<sub>2</sub>, толщиной около 5 нм, поэтому процесс их растворения в HF начинается только после растворения этого защитного слоя [2,4].

На первом этапе был смоделирован процесс формирования наночастиц из ионов железа. Для этого применялся алгоритм, сходный с тем, который использовался в работе [5] при моделировании получения наночастиц железа из ионов Fe<sup>+</sup>, имплантированных в поверхность кристалла сапфира.

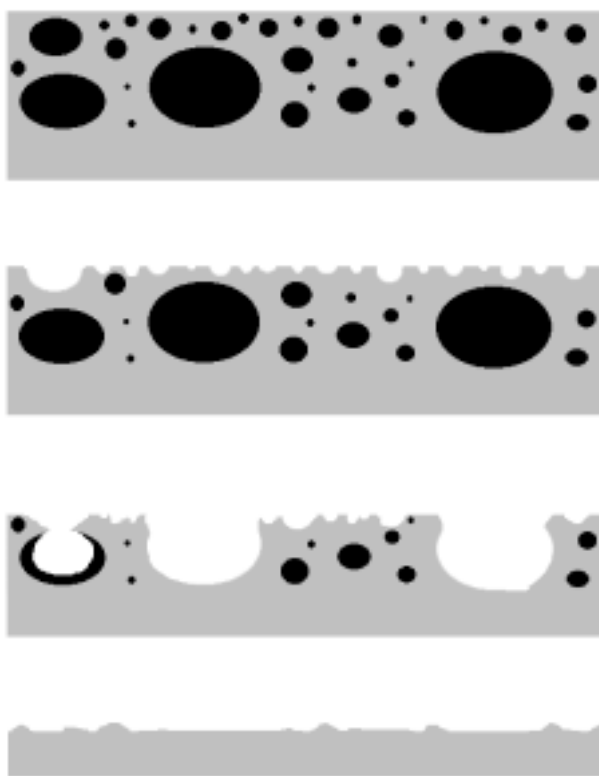


Рис.2 Схема развития микрорельефа при травлении SiO<sub>2</sub> содержащего наночастицы  $\alpha$ -Fe. Черным цветом обозначены наночастицы, серым SiO<sub>2</sub>

Расчет мессбауэровских спектров на основе этой модели, выполненный в работе [5] показал хорошее совпадение с результатами эксперимента. Суть этого алгоритма состоит в том, что после того как ион внедряется в приповерхностный слой, он создает напряжение в окружающей его решетке. Эти напряжения вызывают в свою очередь появление дефектов, и чем больше напряжение в какой-либо области приповерхностного слоя, тем больше в этой области дефектов. За счет эффекта диффузии ионы железа перемещаются и начинают скапливаться в областях, где больше всего дефектов и в этих областях начинают расти наночастицы железа. С помощью такого алгоритма из случайного распределения ионов  $Fe^+$  в образце была получена виртуальная структура, представляющая собой матрицу с распределенными в ней отдельно расположенными наночастицами с размерами от 20 до 150 нм. Это хорошо согласуется с данными полученными при помощи просвечивающей электронной микроскопии для реальных образцов [2]. При моделировании процесса образования наночастиц количество ионов железа внедряемых в матрицу бралось равным дозе облучения  $0.8 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>.

После получения модельной структуры, содержащей наночастицы, нами был смоделирован процесс ее химического травления. При моделировании этого процесса скорость травления наночастиц  $\alpha$ -Fe задавалась в пять раз выше, чем скорость травления  $SiO_2$ . На рис.2 схематически представлен процесс трансформации образца при таком селективном травлении. На рис.3 представлена серия компьютерных трехмерных изображений, отражающих последовательную трансформацию одного и того же участка поверхности при селективном травлении такой двухфазной наноструктуры. Хорошо видно, как за счет растворения наночастиц развивается микрорельеф поверхности. Однако, при наблюдении за процессом химического травления при помощи АСМ получаемые изображения представляют собой свертку изображения поверхности и изображения иглы АСМ (так называемый эффект конволюции). Для того чтобы учесть влияние этого эффекта, мы смоделировали процесс сканирования иглой АСМ участков поверхности, представленных на рис.3. При этом мы использовали иглу, представляющую собой полусферу с радиусом 125 нм, что, по нашим оценкам, близко к размерам кончика иглы АСМ, с помощью которой проводились экспериментальные измерения. Полученная серия изображений приведена на рис.4. При сравнении этой серии с изображениями представленными на рис.1, хорошо видно совпадение их характерных особенностей. На начальном этапе в обоих случаях отсутствует сильно развитый рельеф, из-за того, что игла пока еще не проникает в поры оставшиеся от мелких наночастиц лежащих у поверхности. Затем появляются провалы, которые начинают увеличиваться в размерах, происходит вытравливание наночастиц и

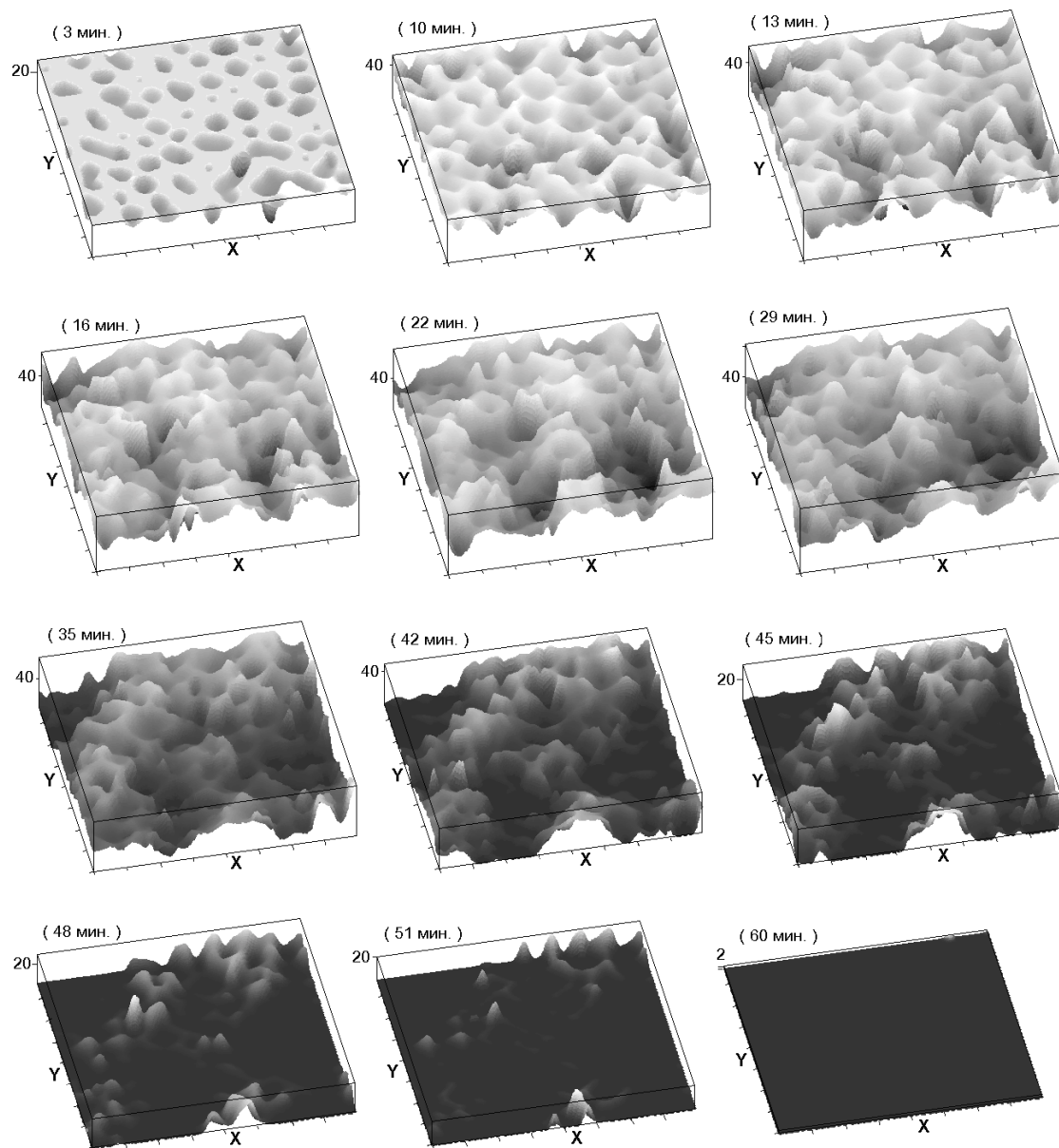


Рис. 3. Серия смоделированных трехмерных изображений, отражающая последовательную трансформацию одного и того же участка поверхности при селективном химическом травлении двухфазной наноструктуры. В скобках указано время от начала травления. Масштаб X,Y: 100 нм.

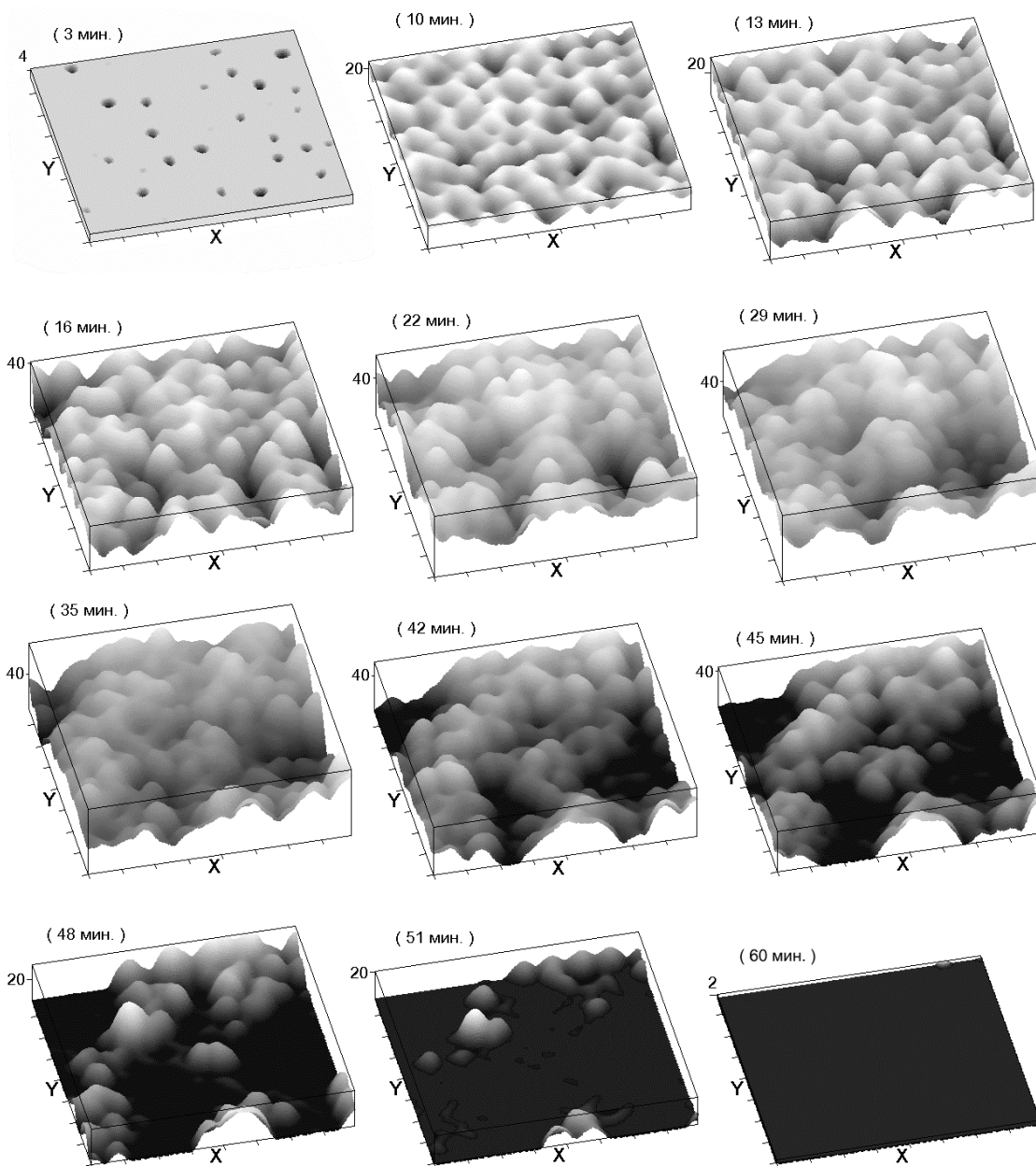


Рис.4. Смоделированные при помощи компьютера АСМ-изображения, отражающие последовательную трансформацию одного и того же участка поверхности, представленного на рис.3, при селективном химическом травлении двухфазной наноструктуры. В скобках указано время от начала травления. Масштаб X,Y: 100 нм.

дальнейшее растравливание оставшихся от них пор. И на конечном этапе, когда имплантированный слой практически полностью растворился, остаются одиночные выступы из диоксида кремния, форма которых сильно зависит от формы кончика иглы АСМ. Именно такие выступы ранее были ошибочно приняты за отдельные наночастицы  $\alpha$ -Fe, которые оставались на поверхности после растворения  $\text{SiO}_2$ .

Для количественной оценки полученных изображений были построены кривые  $S_q(t)$ , отражающие изменение среднеквадратичного отклонения в зависимости от времени. Эти кривые приведены на рис. 5. Как компьютерные, так и экспериментальные зависимости  $S_q(t)$ , имеют колоколообразную форму, с различной шириной на полувысоте. Существенно, что после учета эффекта свертки игла - образец полуширина пика, полученного на основе модельных АСМ-изображений, становится существенно уже и приближается по форме к экспериментальному. Очевидно, подбирая параметры структуры образца (размер и распределения наночастиц  $\alpha$ -Fe), степень селективности травления, форму и размер кончика иглы наиболее близкими к реальным, можно в принципе добиться максимального совпадения компьютерных и экспериментальных зависимостей  $S_q(t)$ .

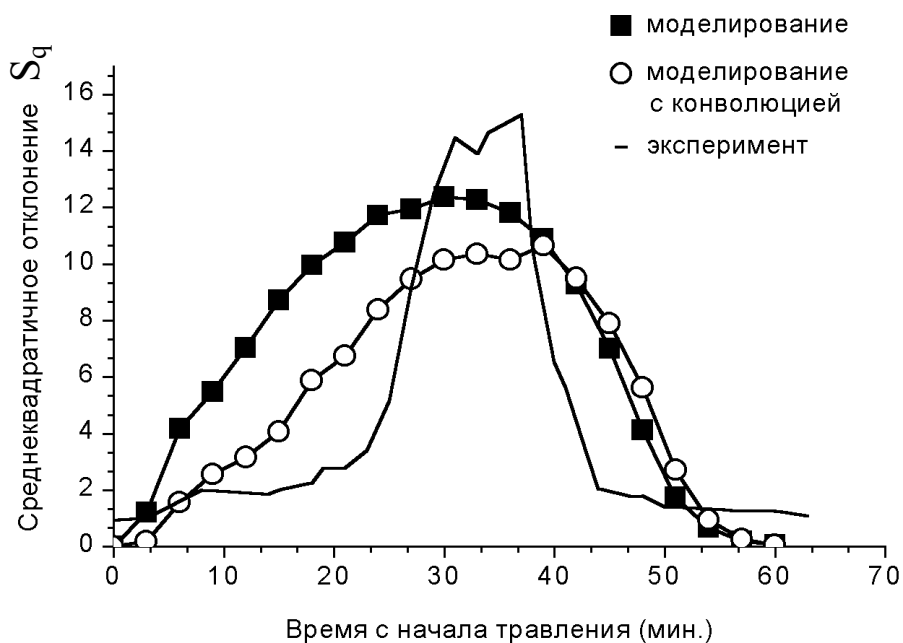


Рис.5 Зависимость параметра среднеквадратичного отклонения от времени при травлении двухфазной наноструктуры. Экспериментальные и смоделированные кривые.

Таким образом, компьютерный АСМ- эксперимент дал достаточно хорошее совпадение с результатами реальных АСМ-измерений, что подтверждает адекватность заложенных в него модельных представлений о структуре образца и механизме травления в HF диоксида кремния, содержащего наночастицы железа. Можно утверждать, что использование компьютерного моделирования при анализе АСМ-изображений дает дополнительную возможность проверить правильность представлений о структуре многофазных объектов, механизмах их травления и особенностях формирования изображений в АСМ.

Исследования поддержаны РФФИ (грант 98-03-32753) и Министерством науки и технологий РФ (Программа “Перспективные технологии и устройства микро- и нано-электроники”, грант 02.04.3.1.40.Э.22).

#### Литература

1. Бухараев А. А., Нургазизов Н. И., Можанова А. А., Овчинников Д. В. Микроэлектроника, 1999 т.28 № 5. стр. 385-394.
2. Бухараев А. А., Казаков А.В., Манапов Р.А., Хайбуллин И.Б. ФТТ,1991, №33, стр.1018-1026.
3. Бухараев А. А., Можанова А. А., Нургазизов Н. И., Овчинников Д. В. Материалы Всероссийского совещания “Зондовая микроскопия 99”,10-13 марта Нижний Новгород, стр.91-97.
4. Бухараев А. А., Нургазизов Н. И., Можанова А. А., Овчинников Д. В. Прикладная химия, 2000 (принята в печать).
5. Kobayashi T., Nakanishi A., Fukumura K., Langouche G J. Appl. Phys. 1998, v. 83, №9, p.4631-4641.