

УДК 531.7 : 621.762

<https://doi.org/10.17721/1812-5409.2021/3.5>

Жук Я. О.¹, д.ф.-м.н., проф.,
Мельниченко М. М.¹, к.ф.-м.н., с.н.с.,
Гаврилюк Д. В.¹, магістр.

Y. O. Zhuk¹, Dr. Sc.,
M. M. Melnichenko¹, PhD,
D. V. Havryliuk¹, master.

Вивчення нанорозмірних плівок золота методом скануючої тунельної мікроскопії

Study of nanosized gold films by scanning tunneling microscopy

¹Київський національний університет імені
Тараса Шевченка, 83000, м. Київ,
пр-т. Глушкова 4д,
e-mail: realcrystallab@univ.kiev.ua

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,
83000, Kyiv, Glushkova st., 4d,
e-mail: realcrystallab@univ.kiev.ua

У роботі вивчали морфологію поверхні тонких золотих металевих плівок на слюдяній підкладці за допомогою скануючого тунельного мікроскопа. Наведено результати дослідження структури наночастинок золота на поверхні скла та полірованого монокристалічного кремнію, отриманих різними методами наплення. Визначено характерні лінійні розміри рельєфу поверхні. Показано, що незважаючи на різницю в морфології тонких золотих плівок, отриманих різними методами та на різних підкладках, плівки в основному складаються із сферичних наночастинок. Таким чином, маючи дані про режим розпилення у вакуумі, а також про рельєф поверхні, можна отримати поверхню з заданим набором властивостей.

Ключові слова: магнетронне розпилення, скануючий тунельний мікроскоп, нанорозмірні плівки золота, іонне розпилення, наночастинок золота.

It was shown that despite the difference in the morphology of thin gold films obtained by different methods and on different substrates, the films mainly consist of spherical nanoparticles. The linear dimensions of individual surface objects were determined using the example of a gold film on mica. Analysis of the surface morphology showed that its structural formations are evenly distributed and have sizes from 250 nm to 500 nm. Upon receipt of gold nanofilms by magnetron sputtering on a glass substrate, the size of individual gold nanoparticles ranges from 20 nm to 80 nm. When ion spraying on a substrate of polished monocrystalline silicon, the size of individual gold nanoparticles ranges from 2 nm to 10 nm. The union of individual nanoparticles into large elongated nanoobjects up to 20-40 nm in size is observed. Thus, having the opportunity to compare data on the mode of vacuum deposition (substrate temperature, beam density, deposition time, etc.), as well as surface relief, you can develop technologies for obtaining a surface with a given set of properties, as well as develop new methods of gold deposition on different surfaces. The obtained results are very important for application in biology and medicine. They make it possible to create different types of sensors and diagnostic tests.

Key Words: magnetron sputtering, scanning tunneling microscope, nanosized gold films, ion sputtering, gold nanoparticles.

Статтю представив чл.-кор.НАН України, д.ф.-м.н., проф. Жук Я.О.

Сучасний успіх мікро- та наноелектроніки базується на фундаментальних дослідженнях у галузі фізики поверхні твердого тіла. Тому вивчення різних електронних, атомних та молекулярних процесів, що відбуваються на поверхні твердих речовин, є актуальним завданням [1]. Плівки, що мають нанорозмірну товщину,

широко використовуються у всіх сферах нанотехнологій. Особливий інтерес представляють нанорозмірні плівки з фрактальною структурою. Властивості таких плівок (оптичні та електрофізичні) суттєво відрізняються від звичайних нанорозмірних аналогів. Існуючий взаємозв'язок між структурою та морфологією

отриманих плівок та особливостями технологічних режимів їх виробництва відкриває певні перспективи у створенні плівок із заданими властивостями. Наночастинки золота викликають великий інтерес у фізиці, хімії, біології та медицині. Вони нетоксичні, хімічно стабільні та біосумісні з живою тканиною. На відміну від масивного золота, наноструктури мають унікальні властивості - каталітичні, феромагнітні та оптичні. Характерною особливістю оптичних властивостей наночастинок благородних металів та композиційних структур на їх основі є наявність локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (ППР) [2]. У галузі медицини та біології нанотехнології на основі ППР можуть використовуватися для створення різних типів датчиків, діагностики та лікування пухлин та інших захворювань, а також для цілеспрямованої доставки ліків тощо. Іншим аспектом, що представляє особливий інтерес для використання наночастинок золота, є каталіз. Вчені вже досягли успіху в розробці конкурентних методів виробництва значної кількості каталізаторів на основі наночастинок золота і створили надійні методи їх зберігання для забезпечення належної довговічності каталізатора в необхідних робочих умовах.

Наявність таких специфічних властивостей є базовою основою для більш детальних досліджень нанорозмірних структур, їх властивостей та способів їх отримання. Необхідно зрозуміти, як наночастинки золота виглядають на атомному рівні та які їхні фізичні та хімічні властивості. На сьогоднішній день метод тунельної мікроскопії знаходить все більш широке застосування для визначення лінійних розмірів мікронних і нанорозмірних структур, включаючи галузь виробництва елементної бази для сучасної електроніки [3], а також є одним із методів випробування якості поверхні зразків.

Зразки і методи вимірів

У роботі тунельна мікроскопія була використана для вивчення нанорозмірних плівок золота та наночастинок золота, отриманих різними методами розпилення. Нанорозмірні плівки та наночастинки золота наносились на різні типи підкладок (полірована поверхня монокристалічного кремнію, слюда, скло) магнетронним та катодним напиленням. При магне-

тронному методі осадження плівки матеріал розпилюється через бомбардування поверхні мішені іонами робочого газу (зазвичай аргонном), що утворюються в плазмі аномального тліючого розряду. Важливою перевагою методу магнетронного розпилення є відсутність бомбардування підкладки вторинними електронами високої енергії, оскільки вони захоплюються магнітною пасткою. Це дозволяє уникнути перегріву поверхні основи і дозволяє розпоршувати плівки на матеріали з низьким термічним опором при високій швидкості осадження. Розглянутий метод напилення має дуже широкі можливості застосування. Метод катодного розпилення (іонного розпилення) заснований на явищі руйнування катода, коли його бомбардують іонізовані атоми розрядженого газу. Атоми, що вилітають з поверхні катода, розповсюджуються в навколишньому просторі і конденсуються на підкладці. Способи отримання плівок шляхом іонного розпилення матеріалу мішені мають ряд переваг перед іншими методами. Нанесені плівки мають високу адгезію до основи, а постійний хімічний склад напилюваного матеріалу забезпечує рівномірність товщини плівки.

Застосування скануючого тунельного мікроскопа "Micro-nano mod" дозволяло проводити модифікацію поверхні, вивчати її морфологію та створювати мікро- та нанорозмірні структури на досліджуваній поверхні. Всі вимірювання проводились на відкритому повітрі. Калібрування "Micro-nano mod" проводилося на основі калібрувальних стандартів для скануючого зондового мікроскопа NT-MDT та "FemtoScan".

Результати та їхнє обговорення

На рисунку 1 показано рельєф поверхні зразка плівки золота на слюді після термічного відпалу, отриманий за допомогою скануючого тунельного мікроскопа "Micro-nano mod". При аналізі морфології поверхні, отриманої шляхом сканування області 4 мкм на 4 мкм (рис. 1а), було встановлено, що її структурні утворення розподілені рівномірно і мають розміри від 250 нм до 500 нм. Товщина плівки коливається від 30 нм до 40 нм. Більш детальне вивчення морфології поверхні плівки золота при скануванні площі 1 мкм на 1 мкм (рис. 1б) показує,

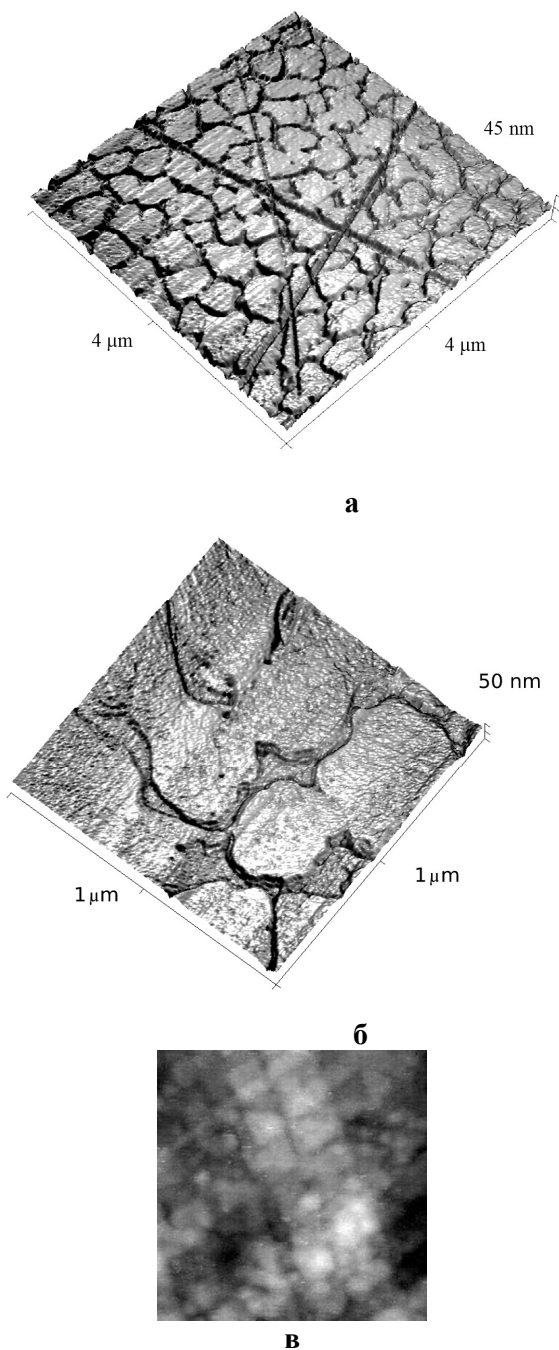


Рис. 1 3d-зображення поверхні плівки золота на слюді після відпалу (площа сканування 4 мкм на 4 мкм - а, площа сканування 1 мкм на 1 мкм - б) та 2d зображення фрагмента поверхні (площа 18 нм на 18 нм - в, висота рельєфу 3 нм).

що структурні елементи плівки мають багатшарову структуру з дуже розвиненим рельєфом поверхні. За допомогою скануючого тунельного мікроскопа «Micro-nano mod» було

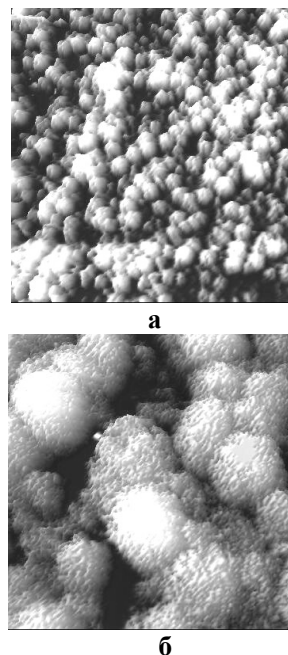


Рис. 2 3d-зображення поверхні золотої плівки на склі (площа сканування 4 мкм на 4 мкм - а, площа сканування 300 нм на 300 нм –б).

встановлено (рис. 1в), що структурними елементами золотої плівки є монокристали з просторовою орієнтацією (111). На рисунку 2 показані результати сканування ("Micro-nano mod") поверхні зразка "золото на склі", отриманого магнетронним напыленням. Аналіз морфології поверхні, отриманий скануванням площі 4 мкм на 4 мкм (рис. 2а), демонструє наявність яскраво вираженої острівної структури. Острівці - це ізольовані наночастинки з формою, близькою до сферичної. У деяких районах спостерігається об'єднання окремих острівців, в результаті чого невелика частка наночастинок має видовжену еліптичну форму. Детальне вивчення морфології поверхні золотої плівки під час сканування ("Мікро-наномод") області 300 нм на 300 нм (рис. 2б) дозволяє стверджувати, що структурними елементами плівки є великі частинки переважно сферичні, хоча також спостерігаються і частинки не сферичної форми.

Розмір окремих наночастинок золота коливається від 20 нм до 80 нм. Однак привертає увагу надзвичайно розвинена поверхня окремих наночастинок, що складається з індивідуально орієнтованих видовжених островців розміром у кілька нанометрів. Товщина отриманої плівки коливається від 60 нм до 80 нм. На рисунку 3 показана морфологія поверхні плівки золота на полірованій монокристалічній кремнієвій підкладці, отриманій іонним розпиленням.

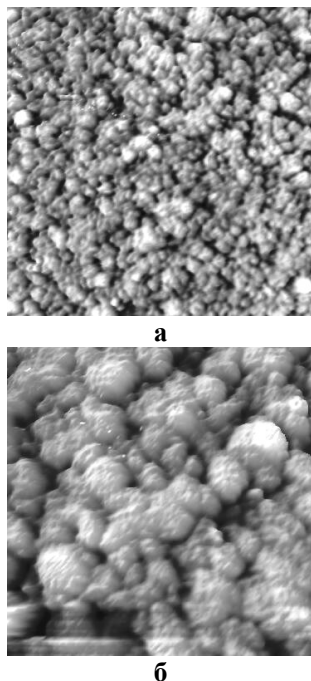


Рис. 3 3d-зображення поверхні золотої плівки на полірованому монокристалічному кремнії (площа сканування 230 нм на 230 нм - а, площа сканування 80 нм на 80 нм – б.

Більш детальне зображення морфології поверхні показано на (рис. 3б). Плівка, отримана методом іонного розпилення (рис. 3а, б), складається з ізольованих частинок з великим розкидом розмірів від 2 нм до 10 нм. Великі частинки мають переважно сферичну форму, хоча спостерігаються також частинки неправильної форми. Спостерігається об'єднання окремих наночастинок у великі видовжені нано-об'єкти розміром до 20-40 нм. У цьому випадку

окремі наночастинки та їх скупчення мають розвинену поверхню орієнтованих видовжених об'єктів розміром до 1 нм. Товщина плівки, отриманої розпиленням іонів, становить 30 нм.

Таким чином в роботі було продемонстровано, що незважаючи на різницю в морфології тонких плівок золота, отриманих різними методами та на різних підкладках, плівки в основному складаються із сферичних наночастинок. На прикладі плівки золота на слюді були визначені лінійні розміри окремих поверхневих об'єктів з дуже розвиненим рельєфом поверхні. При отриманні наноплівки золота магнетронним розпиленням на скляній підкладці розмір окремих наночастинок золота коливається від 20 нм до 80 нм. При іонному розпиленні на підкладку полірованого монокристалічного кремнію розмір окремих наночастинок золота коливається від 2 нм до 10 нм. Отже, маючи можливість порівнювати дані про режим вакуумного осадження (температура підкладки, щільність пучка, час осадження тощо), а також про рельєф поверхні, можна розробити технології отримання поверхні із заданим набором властивостей. Отримані результати дуже важливі для застосування в біології та медицині. Вони дають можливість створювати різні типи датчиків, діагностичні тести, а також забезпечувати цілеспрямовану доставку ліків для лікування захворювань.

Список використаних джерел

1. Levine K.L. Synthesis, characterization and modelling of nano-size structures / K.L. Levine. – Nanotechnology Science and Technology, 2016. – 186 p.
2. Amendola V. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review / V. Amendola, R. Pilot, M. Frascioni, O. M. Marago, M.A. Lati // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2017. – v.29. P.1- 48.
3. Kaur I. Nano Electronics: A New Era of Devices / I. Kaur, S. Yadav, S. Singh, V. Kumar, S. Arora, D. Bhatnagar // Solid State Phenomena, Trans Tech Publications, Ltd. – 2014. – vol.222. – P. 99–116.

References

1. LEVINE K.L. (2016) *Synthesis, characterization and modelling of nano-size structures*. Nanotechnology Science and Technology. 186 p.
2. AMENDOLA V., PILOT R., FRASCONI M., MARAGO O.M., LATI M.A. (2017) *Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review*. J. of Physics: Condensed Matter. 29. p.1- 48.
3. KAUR I., YADAV S., SINGH S., KUMAR V., ARORA S., BHAT-NAGAR D. (2014) *A New Era of Devices*. Solid State Phenomena, Trans Tech Publications. 222. p. 99–116.

Надійшла до редколегії 29.08.21