

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР НА ПЛЕНКЕ α -С:Н В ПРИСУТСТВИИ АДСОРБАТА

*П.Н.Лускинович, В.Д.Фролов, А.Е.Шавыкин, В.Д.Хаврюченко⁺,
Е.Ф.Шека*, Е.А.Никитина**

*Научно-исследовательский институт "Дельта"
105122 Москва, Россия*

*⁺ Институт химии поверхности НАН Украины
252028 Киев, Украина*

** Российский университет дружбы народов
117302 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 4 сентября 1995 г.

После переработки 30 октября 1995 г.

Описываются процессы, происходящие на поверхности пленки α -С:Н в электрическом поле иглы СТМ в присутствии адсорбата трихлорэтилена. Экспериментально установлено, что под действием импульсов электрического поля положительной полярности на игле в туннельном зазоре происходит образование наноразмерных наростов. Процесс образования имеет пороговый характер и осуществляется в узком окне величин напряжений после достижения порогового. На основе квантовохимического расчета показано, что наросты представляют собой конечный продукт стимулированной электрическим полем иглы реакции привитой полимеризации адсорбата.

Возможность манипулирования на поверхности твердых тел на атомном уровне впервые была продемонстрирована в 1987 г. Бекером и др. [1] как образование наноразмерных протуберанцев на поверхности Ge(111) в поле иглы сканирующего туннельного микроскопа (СТМ). В течение последующих лет работы по фундаментальному исследованию процессов атомного манипулирования были выполнены в основном на чистых поверхностях ряда твердых тел, таких как золото, серебро и платина, халькогениды вольфрама и молибдена, и, в наибольшей степени, на поверхности кремния (см. [2,3] и ссылки в них) в условиях сверхвысокого вакуума. Одновременно с этим желание упростить технологические условия заставило искать возможность осуществления атомного манипулирования на поверхности, находящейся в газовой или жидкой средах. Так появились работы, демонстрирующие первые успешные попытки создания одиночных наноразмерных наростов на поверхности высокоориентированного пиролитического графита из жидкой [4] и газообразной [5-7] сред. В этих работах было показано, что во всех случаях при достижении напряжения на игле СТМ порогового значения в пределах 3,5-4,5 В (в зависимости от системы) в туннельном промежутке происходит образование нароста. Однако как сам механизм этого образования, так и атомный состав образованных структур оставались невыясненными.

Выбор графита в качестве рабочей поверхности, естественно, не был случайным и был связан с двумя фундаментальными свойствами этого твердого углерода: хорошей электрической проводимостью и достаточной химической инертностью по отношению к многочисленным газовым и жидким средам. Серьезным недостатком, однако, является его низкая механическая прочность вследствие чего при воздействии электрического импульса происходило не

только образование нароста в туннельном промежутке, но и отслаивание поверхностных слоев [6, 7]. Желание сохранить положительные качества графита, улучшив при этом механические свойства, привело нас к естественному выбору в качестве несущей основы для образования наноструктур квазиалмазной пленки типа α -C:H [8]. Этот рентгеноаморфный твердый углерод является полупроводником, сохраняет характерную для алмаза и графита инертность по отношению ко многим средам и обладает прочностью, близкой к прочности алмаза. Однако в отличие от гомогенной поверхности пиролитического графита, поверхность пленки гетерогенна вследствие того, что сама пленка, как установлено многочисленными исследованиями (см. обзор [9] и ссылки в нем), представляет собой алмазную матрицу, разупорядоченную внедренными в нее кластерами графитовой структуры с поперечным размером от 2 до 5 нм. Вследствие этого и поверхность пленки представляет собой совокупность островов алмазной и графитовой субструктур, обладающих разными химическими свойствами: в то время как на поверхности графита вообще нет болтающихся связей, на поверхности алмазного компонента эти связи имеются и они насыщены атомами водорода. Это кажущееся на первый взгляд неблагоприятное обстоятельство для пленки по сравнению с однородностью свойств поверхности графита оказало стимулирующее влияние на выработку приведенного ниже критерия образования устойчивых наноструктур с контролируемыми свойствами, используемого нами на практике, а именно: структуры должны быть связаны с поверхностью прочными химическими связями и должны содержать в себе возможность наращивания массы, опять-таки, через образование новых химических связей. С точки зрения этого критерия именно алмазный компонент пленки представляется более перспективным вследствие потенциальной возможности образования при определенных условиях устойчивых C-C связей с молекулами адсорбата. Естественно, что таким адсорбатом должна быть одна из углеводородных молекул с легко раскрывающимся атомом углерода. Это обстоятельство послужило причиной выбора трихлорэтилена C_2HCl_3 (ТХЭ) в качестве газовой среды и адсорбата одновременно.

Экспериментальные образцы представляли собой трехслойную структуру, состоящую из подложки (обычно использовались кремний или поликор), на которую нанесен проводящий подслоя, образованный пленкой никеля или вольфрама толщиной 100–150 нм или сплавом окислов индия и олова (ИТО). На проводящий подслоя осаждалась в процессе плазмохимической реакции пленка α -C:H (далее по тексту пленка) толщиной 4–7 нм. Исходным реагентом для получения пленки служил изопропиловый спирт. После установки образца в микроскоп рабочая камера откачивалась до давления остаточных газов 0.1–1.0 торр, после чего производился напуск паров ТХЭ. Откачкой паров достигалось получение стабильной фазы адсорбата. После этого игла СТМ подводилась на расстояние туннельного зазора к поверхности образца (туннельный ток составлял 0.6 нА) и система подвергалась воздействию серией импульсов электрического напряжения, прикладываемого к образцу. Амплитуда импульсов изменялась в пределах 1–15 В, длительность импульсов – в пределах 0.2–10 мкс, интервалы между импульсами составляли 2 мс. Данный режим обеспечивал осуществление воздействия на образец при постоянном зазоре между иглой и подложкой. Картины рельефа, получаемого при таком воздействии, показаны на рис. 1а и б.

Как видно из рис. 1а, под воздействием серии импульсов электрического поля при фиксированном положении иглы СТМ на поверхности пленки

образуются наросты, ширина и высота которых составляет 6–30 и 3–5 нм, соответственно. Они стабильны по форме, но возникают только при приложении отрицательного напряжения к образцу. Наросты возникают пороговым образом при амплитуде импульсного напряжения $U_{\text{пор}} = -(2.5 - 3.5)$ В. Линейные размеры наростов чувствительны к амплитуде напряжения и временным параметрам импульсов лишь вблизи порога. При $U \approx 1.51|U_{\text{пор}}|$ высота наростов и их линейные размеры слабо зависят от амплитуды импульсов, их количества в серии и длительности, что свидетельствует о том, что основной процесс образования наростов происходит в сравнительно узком интервале рабочих напряжений. Многократное сканирование образованной структуры при напряжении сканирования $U_{\text{ск}} = -0.14$ В на образце, а также воздействие на наросты импульсами электрического поля амплитудой 1–15 В противоположной полярности, не приводит к изменению их структуры. Формирование наростов является достаточно воспроизводимым процессом, вследствие чего возможно создание протяженных цепочек и других геометрических фигур на поверхности вдоль заранее заданных траекторий (см. рис.1б).

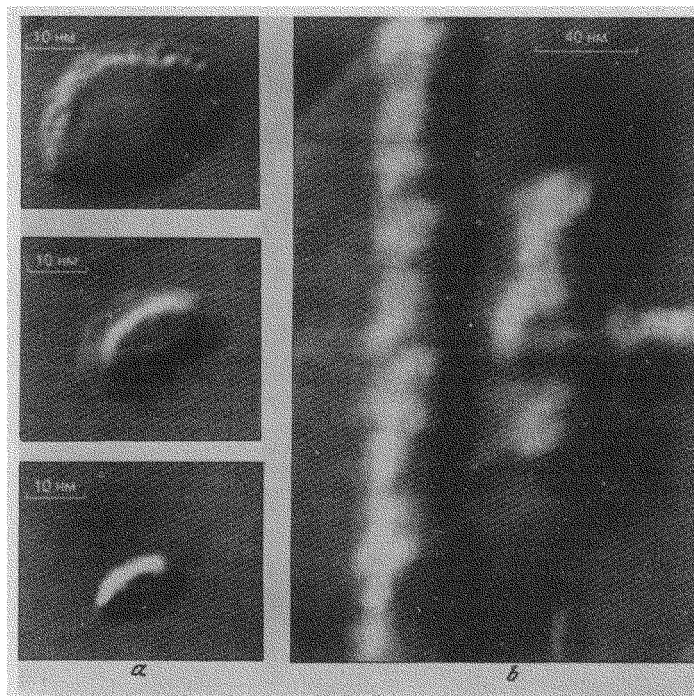


Рис.1. Картина рельефа поверхности пленки α -С:Н после воздействия импульсами электрического поля: а – "точечное" воздействие, б – воздействие вдоль заданной траектории

Описанные выше основные характеристики наростов показывают, что они являются жестко связанными с поверхностью пленки устойчивыми атомными образованиями, сформированными в результате химической реакции между адсорбатом и пленкой в присутствии электрического поля, и поэтому естественно, что обеспечение контролируемого и управляемого образования этих структур зависит от степени понимания типа и механизма соответствующей реакции. Таким образом, возникла задача квантовохимического моделирования возможных процессов в системе ТХЭ – α -С:Н в присутствии электрического поля. Первые успешные попытки решения подобных задач были осуществлены нами недавно [10] с помощью комплекса вычислительных программ DYQUAFIELD [11], предназначенного для определения структуры и свойств наноразмерных

атомных систем в электрических полях произвольной конфигурации на основе современных близких к методам *ab initio* полуэмпирических методов AM1 и NDDO. Этот же комплекс был использован и в данной работе. Вычисления были проведены на персональном компьютере с процессором Pentium'90.

Пленка α -C:H моделировалась кластером из 207 атомов, состоящим, в свою очередь, из подкластеров, объединяющих атомы углерода в sp^2 ("графитовая")- и sp^3 ("алмазная")-конфигурациях в соответствии с моделью, предложенной Робертсоном [12]. Как было показано, графитовая и алмазные компоненты в значительной степени сохраняют в кластере свою индивидуальность, вследствие чего при учете их значительной протяженности на атомном уровне и хорошо выраженной локализации ковалентных связей, образуемых атомом углерода, в частности, связи C-C, возможно раздельное рассмотрение взаимодействия молекулы ТХЭ с каждым из компонентов пленки. Таким образом, моделирование взаимодействия пленки с адсорбатом осуществлялось отдельно для графитового и алмазного компонентов, выделенных из исходного кластера и представленных подкластерами из 56 и 94 атомов, соответственно. Электрическое поле задавалось совокупностью точечных зарядов, расположение которых в каждом случае соответствовало положениям атомов вольфрама в плоскости (111). Расчет производился в конфигурации "тупой" иглы, при которой площадь, занимаемая точечными зарядами, перекрывала площадь поперечного сечения рассматриваемого кластера, что соответствовало экспериментальной ситуации с использованием вольфрамовой иглы с радиусом закругления ~ 10 нм.

В результате расчетов, направленных на нахождение атомной конфигурации, отвечающей минимуму полной электронной энергии, было установлено, что реакция, приводящая к жесткому сцеплению молекулы ТХЭ с пленкой, происходит, как и предполагалось, только на поверхности алмазной компоненты. Приложение значительных по величине электрических полей практически не оказывает заметного влияния на высокую химическую стойкость графита по отношению к ТХЭ. Реакция на поверхности алмазной компоненты стимулируется полем и осуществляется лишь в случае отрицательно заряженной поверхности, что полностью соответствует эксперименту. Она носит пороговый характер и происходит, когда напряженность поля достигает 5.6 В/нм, но затем снова прекращается при напряженностях поля 8.2 В/нм, что согласуется с экспериментальными данными. Промежуточными продуктами реакции, определенными как результат промежуточных итераций в процессе полной оптимизации структуры, являются радикал $C_2HCl_2^*$, атом хлора и атом водорода, удаляемый с поверхности (см. рис.2a). Конечным результатом, отвечающим полной оптимизации полученной структуры, является прочный комплекс, состоящий из радикала $C_2HCl_2^*$ и поверхности, связанных одиночной химической C-C связью, и молекулы HCl (рис.2b). Этот комплекс не разрушается при приложении к нему электрического поля с напряженностью, равной или превышающей пороговую, но с измененной полярностью.

Стимулированное электрическим полем образование связи C-C позволяет понять, как осуществляется сцепление образуемого нароста с поверхностью, но не объясняет процесс наращивания его массы. Последний, как было установлено в процессе моделирования, определяется химическими процессами, стимулированными электрическим полем в газовой среде, образованной молекулами ТХЭ вблизи поверхности пленки. Так, при расчете кластеров, состоящих из свободных молекул ТХЭ, было показано, что в системе адсорбата при тех же значениях рабочих напряжений, что и для выше описанной

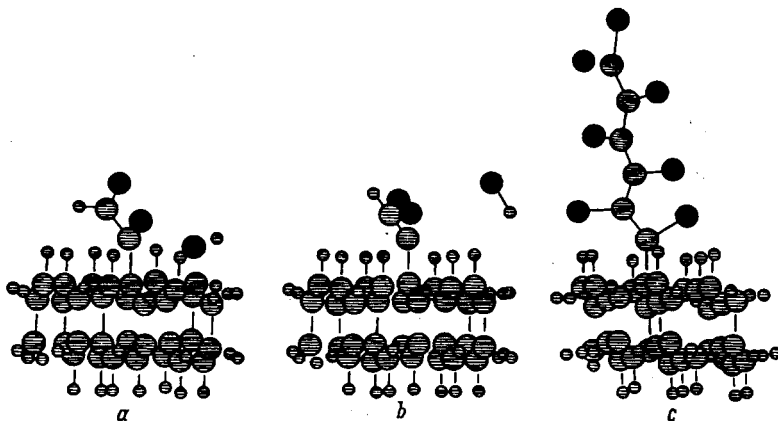


Рис.2. Поведение молекул ТХЭ на поверхности алмазной компоненты пленки α -С:Н в электрическом поле напряженностью 5.6 В/нм при положительно заряженной игле (сверху): а – начало стадии сцепления молекулы с поверхностью, б – окончание стадии сцепления – полностью оптимизированная структура, с – образование полимерной цепочки

реакции, образуются свободные радикалы $C_2HCl_2^*$ как при непосредственном воздействии поля, так и при первичном образовании ион-радикала, стимулированного полем. Естественно предположить, что эти радикалы инициируют полимеризацию адсорбата в местах образования указанного выше комплекса (рис.2б), в результате чего образуется привитой полимер, одна из возможных конфигураций которого показана на рис.2с. Реакция полимеризации безактивационна и происходит за время короче длительности экспериментального импульса.

Рассмотренные закономерности стимулированной и поддерживаемой полем реакции радикальной (ион-радикальной) привитой полимеризации полностью соответствуют качественным характеристикам экспериментально формируемых наростов, что позволяет считать этот процесс основным механизмом, управляющим образованием и наращиванием массы образующихся наростов, и предложить надежный алгоритм управления этим процессом.

Авторы выражают благодарность С.А.Маклакову и В.И.Кузькину за подготовку экспериментальных образцов.

1. R.S.Becker, J.A.Golovchenko, and B.S.Schwartzentruber, *Nature (London)* **325**, 419 (1987).
2. A.Kobayashi, F.Grey, R.S.Williams, and M.Aono, *Science* **259**, 1724 (1993).
3. H.Kuramochi, H.Uchida, and M.Aono, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 932 (1994).
4. J.S.Fosler, J.E.Frommer, and P.C.Arnelt, *Nature* **331**, No.6154, 324 (1988).
5. G.Dujardin, R.E.Walkup, Ph.Avoiris, *Science* **255**, 1232 (1992).
6. R.M.Penner, M.J.Heben, N.S.Lewis, and C.F.Quate, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1389 (1991).
7. S.-T.Yau, D.Saltz, A.Wrickat, and M.H.Nayich, *J. Appl. Phys.* **69**, 2970 (1991).
8. I.Gorelkin, P.N.Luskinovich, and V.I.Nikishin, *Electron. Tekhn. Ser.3*, **2-3**, 17 (1992).
9. J.Robertson, *Advanc. Phys.* **35**, 317 (1986).
10. E.F.Sheka, V.D.Khavryutchenko, and V.A.Zayetz, *Phys. Low-Dim. Struct.* **2/3**, 59 (1995).
11. V.D.Khavryutchenko, V.A.Zayetz, and A.V.Khavryutchenko Jr., *DYQUAFIELD Dynamical-Quantum Modelling in Electrostatic Field; Software for Personal Computers (Institute of Surface Chemistry, Nat.Ac. Sci. of the Ukraine, Kiev. 1993)*.
12. J.Robertson, *Phil. Mag. Lett.* **57**, 143 (1988).