

ЛАЗЕРНЫЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ

УДК 617.7, 535.34

ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

© 2011 г. Т. А. Вартамян, доктор физ.-мат. наук; В. В. Хромов, доктор физ.-мат. наук; Н. Б. Леонов, канд. физ.-мат. наук; С. Г. Пржибельский, канд. физ.-мат. наук

Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

E-mail: tigran@vartanyan.com

Рассмотрены нетепловые фотоиндуцированные явления на поверхности твердых тел, позволяющие управлять процессами осаждения новой фазы. Предложено использовать явление фотодесорбции атомов металлов с поверхности прозрачных диэлектрических материалов для сдвига порога конденсации металла на поверхности диэлектрика. Показано, что при неравномерном освещении поверхности возможно образование металлических наноструктур, форма которых определяется распределением освещенности на поверхности подложки.

Ключевые слова: адсорбция, десорбция, зародышеобразование, гранулированные пленки.

Коды OCIS: 320.7130, 310.3840

Поступила в редакцию 14.02.2011

Введение

Фотолитография занимает доминирующее положение в современных нанотехнологиях благодаря своей универсальности, достигнутой путем разделения ее основных функций между различными стадиями процесса формирования наноструктуры. Оптическое излучение используется лишь на первой стадии при создании в фоторезисте областей повышенной растворимости в соответствующем растворителе. Все последующие стадии являются по своей сути химическими процессами. Благодаря указанному разделению функций один и тот же фоторезист и соответствующее ему оптическое излучение используется для создания структур в самых различных материалах. Платой за универсальность является многостадийность фотолитографического процесса, который оказывается длительным, дорогостоящим и связанным со значительным потреблением энергии и воды и с образованием большого количества отходов. С этой точки зрения попытки найти фотолитографии замену представляются совершенно естественными. Разумеется, ни один из извест-

ных в настоящее время альтернативных вариантов не обладает универсальностью фотолитографии, но в определенных областях применение того ли иного специального метода может оказаться предпочтительным.

Общей характеристикой методов, которые мы здесь имеем в виду, является попытка создать условия, при которых требуемая структура формируется путем добавления нужных элементов в тех местах, где они должны находиться, а не удаления ненужных частей из заранее сформированной сплошной пленки. В англоязычной литературе такие методы называют "bottom-up", то есть создание структуры снизу вверх, в отличие от фотолитографического метода, который относят к "top-down", так как он подразумевает удаление ненужных элементов из ранее созданного слоя. Среди этих методов существуют и такие, которые вообще не используют оптическое излучение. Так, интересные возможности связаны с созданием периодических ансамблей металлических наночастиц через маску, образованную калиброванными полимерными наночастицами, которые образуют строго упорядоченные периоди-

ческие решетки на твердых поверхностях [1]. Другая перспективная возможность основана на применении камеры-обскуры для атомов [2]. Если же ограничиться методами, основанными на использовании оптического излучения, то здесь следует отметить, прежде всего, возможность фокусировки атомных пучков с помощью дипольной силы. Направление действия дипольной силы определяется градиентом интенсивности электромагнитной волны и знаком отстройки ее частоты от точного резонанса с частотой атомного перехода. Периодическое изменение интенсивности в поле стоячей электромагнитной волны создает в пространстве периодический потенциал для пролетающего атома. В результате траектория атома отклоняется от прямой, что может привести к фокусировке атомного пучка в направлении узлов или пучностей стоячей световой волны. Последнее определяется знаком отстройки частоты. В 90-х годах прошлого века описанная схема была реализована экспериментально для ряда атомов [3, 4].

Несмотря на успешную демонстрацию возможности получения наноструктур, атомная нанолитография не находит пока практического применения из-за ряда присущих ей ограничений. При доступных интенсивностях электромагнитного излучения дипольная сила недостаточна для фокусировки атомов с тепловыми скоростями. Предварительная коллимация атомного пучка уменьшает поперечные скорости атомов в пучке ценой существенного снижения его интенсивности, что недопустимо уменьшает скорость роста поверхностной наноструктуры. Поперечное лазерное охлаждение решает проблему, но значительно усложняет технику и ограничивает выбор атомов теми элементами, для которых существуют эффективные схемы лазерного охлаждения.

Главным недостатком всех реализованных схем, основанных на фокусировке атомов под действием дипольной силы, является наличие фонового осаждения атомов вне мест их фокусировки. Несмотря на попытки теоретиков найти более подходящие конфигурации полей [5, 6], число экспериментальных работ в указанном направлении в последнее время снижается [7, 8]. В настоящей работе описывается физическое явление, которое может стать основой оптического способа создания поверхностных наноструктур в ходе одностадийного процесса с высокой производительностью и невысокими

требованиями к лазерной технике. Будет показано, что фотоиндуцированная десорбция позволяет надежно контролировать поверхностную концентрацию адсорбированных атомов в ходе осаждения паров на поверхность подложки. В то время как на неосвещенных местах поверхностная плотность адсорбированных атомов линейно растет со временем напыления и достигает порога образования зародышей новой фазы, в освещенных местах поверхностная плотность адсорбированных атомов ограничена и определяется балансом скоростей адсорбции и фотоиндуцированной десорбции. Если интенсивность освещения достаточна для снижения поверхностной плотности атомов ниже порога образования новой фазы, в освещенных местах пленка не образуется, а отдельные адсорбированные атомы десорбируются светом после выключения атомного пучка. Таким образом на поверхности воспроизводится структура, заданная распределением освещенности поверхности.

Фотодесорбция атомов с прозрачных подложек

Поскольку первой стадией процесса фотодесорбции является поглощение фотона адсорбированным на поверхности атомом, спектры поглощения атомов адсорбированных на поверхности прозрачных диэлектрических материалов представляют особый интерес с точки зрения изучения фотодесорбции. К сожалению, число исследованных к настоящему времени систем невелико. Известно, что спектр поглощения атомов натрия на поверхности сапфира представляет собой бесструктурную полосу с центром при 650 нм и полной шириной на половине высоты 200 нм [9, 10]. Близость этой полосы к длине волны резонансного перехода в свободном атоме натрия позволяет считать, что атом натрия при адсорбции на поверхности сапфира в значительной мере сохраняет свою индивидуальность, а полоса поглощения генетически связана с атомной линией поглощения. Сечение поглощения оказалось равным $\sigma_{\text{полг}} = 10^{-16} \text{ см}^2$. Имеются данные о спектрах поглощения атомов серебра, адсорбированных на поверхности монокристаллов AgCl [11] и золота на поверхности аморфного кварца [12]. В обоих случаях обнаружены полосы поглощения в видимой области. Поскольку в последних двух случаях полосы поглощения адсорбированных атомов удалены от длин волн резо-

нансных переходов в изолированных атомах, лежащих в ультрафиолетовой области, для их интерпретации приходится привлекать данные об энергетической структуре подложки.

Несмотря на то, что десорбция, стимулированная электронными переходами, исследуется весьма активно [13, 14], детальных сведений о механизмах и сечениях процессов немного [15–18]. Среди изученных систем помимо щелочных атомов имеются также цинк и олово. Согласно [15, 16] атомы натрия, адсорбированные на сапфире, могут быть фотодесорбированы, если длина волны излучения попадает в полосу поглощения адсорбированных атомов с вероятностью порядка $w = 0,001$. Воспользуемся этими данными для расчета интенсивности облучения, необходимой для исключения формирования металлического слоя в освещенных местах. Обозначим поверхностную плотность атомов при монослойном покрытии $n_{\text{моно}}$. Будем исходить из того, что технологически приемлемая скорость роста пленки составляет один монослой за время $\tau = 1$ с. Учтем, что коэффициент прилипания атомов к уже образовавшемуся металлу близок к единице, в то время как коэффициент прилипания атомов к чистой подложке мал, порядка $\alpha = 0,01$. Если обеспечить плотность потока атомов на поверхность подложки, равную $j = n_{\text{моно}}/\tau$, то на неосвещенных местах за 10 мин вырастет металлическая пленка толщиной 60 нм, что вполне достаточно, если принять во внимание, что латеральные размеры образующегося слоя, как будет показано ниже, могут быть такого же порядка величины. Примем также, что критическая поверхностная концентрация адсорбированных атомов, при которой начинается образование зародышей металлической фазы, составляет $f = 0,01$ монослоя, т. е. $n_{\text{кр}} = n_{\text{моно}}f$. С помощью введенных обозначений уравнение баланса для поверхностной плотности n можно записать как

$$dn/dt = j - nw\sigma_{\text{погл}}\Phi, \quad (1)$$

где Φ – поток фотонов на частоте ν , связанный с интенсивностью излучения согласно $I = \Phi h\nu$. Установившее решение этого уравнения дает

$$n = j/w\sigma_{\text{погл}}\Phi. \quad (2)$$

* * * * *

Для того чтобы это установившееся значение было меньше критического, интенсивность облучения должна быть не меньше, чем

$$I = \alpha \frac{h\nu}{\tau\sigma_{\text{погл}}wf}. \quad (3)$$

Подстановка численных значений при энергии фотона 2 эВ дает $I_{\text{кр}} = 3$ Вт см⁻².

Субволновое разрешение при создании металлических наноструктур с помощью фотодесорбции

Металлические наноструктуры на поверхности прозрачной подложки образуются при напылении атомов металла и одновременном освещении поверхности подложки неоднородным световым полем. Например, для создания параллельных металлических полосок шириной 60 нм, разделенных полосами чистой поверхности подложки шириной 260 нм, можно использовать интерференционное поле двух пучков излучения на длине волны He-Ne лазера, направив их под скользящим углом порядка 10°. При этом интенсивность в максимуме интерференционного поля должна быть в 10 раз больше $I_{\text{кр}}$ с тем, чтобы осаждение не происходило не только в пучностях интерференционного поля, но и во всей указанной выше полосе шириной 260 нм. С учетом геометрических факторов для обработки 1 мм² поверхности оказывается достаточной мощностью 50 мВт. Как было указано выше, в расчете было предусмотрено, что структура достигает высоты 60 нм за 10 мин. Разумеется, неосвещенная часть поверхности подложки должна быть механически защищена от потока атомов.

Заключение

Эксперименты подтвердили приведенную выше оценку $I_{\text{кр}}$ по порядку величины. Освещенная область остается свободной от металла, в то время как в неосвещенных областях нарастает металлическая пленка. Характер осадка в переходной области от света к тени требует дополнительного исследования.

Работа выполнена в рамках ГК 02.740.11.0536.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Moraescu R., Hubenthal F., Borg N., Sánchez D.B., Vartanyan T.A., Träger F.* Shaping of Hexagonal Ordered Triangular Gold Nanoparticles with Nanosecond Pulsed Laser Light // *Applied Surface Science*. 2009. V. 255. P. 9822 – 9825.

2. *Melentiev P.N., Zablotskiy A.V., Lapshin D.A., Sheshin E.P., Baturin A.S., Balykin V.I.* Nanolithography based on an atom pinhole camera // *Nanotechnology*. 2009. V. 20. P. 235301. (7pp)
 3. *Балыкин В. И.* Атомная оптика и нанотехнология. УФН. 2009. Т. 179. № 3. С. 297–305.
 4. *Meschede D.* Atomic nanofabrication: perspectives for serial and parallel deposition // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2005. Т. 19. С. 118–124.
 5. *Steuernagel O.* Optical lenses for atomic beams // *Phys. Rev. A*. 2009. V. 79. P. 013421.
 6. *Arun R., Cohen O., Averbukh I.Sh.* Atom lithography with near-resonant standing waves // *Phys. Rev. A*. 2010. V. 81. P. 063809.
 7. *Rohwedder B.* Resource Letter AON-1: Atom optics, a tool for nanofabrication // *Am. J. Phys.* 2007. V. 75. P. 394–406.
 8. *Tantussi F., Mangasuli V., Porfido N., Prescimone F., Fuso F., Arimondo E., Allegrini M.* Towards laser-manipulated deposition for atom-scale technologies // *Appl. Surf. Sci.* 2009. V. 255. P. 9665–9670.
 9. *Бонч-Бруевич А.М., Максимов Ю.Н., Хромов В.В.* Изменение спектра поглощения атомов натрия при их адсорбции на поверхности сапфира // *Опт. спектр.* 1985. Т. 58. С. 1392–1395.
 10. *Vartanyan T.A., Przhibelskii S.G., Khromov V.V.* Photoexcitation and photoregistration of atomic motion on the surfaces of solid materials // In: *New trends in quantum coherence and nonlinear optics*, Ed.: R. Drampyan. 2009. P. 245–263.
 11. *Latyshev A.N., Ovchinnikov O.V., Okhotnikov S. S.* Absorption spectra of metal atoms adsorbed on the surface of a single crystal // *J. Appl. Spectr.* 2003. V. 70. P. 817–820.
 12. *Antonietti J.-M., Michalski M., Heiz U., Jones H., Lim K.H., Rösch N., Del Vitto A., Pacchioni G.* Optical Absorption Spectrum of Gold Atoms Deposited on SiO₂ from Cavity Ringdown Spectroscopy // *Phys. Rev. Lett.* 2005. V. 94. P. 213402.
 13. *Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET-I*, Tolk N.H., Traum M.M., Tully J.C., Madey T.E. Eds. 1983. Springer, Berlin.
 14. *Proc. Tenth Intern. Workshop on Desorption Induced by Electronic Transitions, Surf. Sci.*, 2005. 593. Iss. 1–3.
 15. *Абрамова И.Н., Александров Е.Б., Бонч-Бруевич А.М., Хромов В.В.* Фотостимулированная десорбция атомов металлов с поверхности прозрачных диэлектриков // *Письма в ЖЭТФ*. 1984. Т. 39. В. 4. С. 172–173.
 16. *Бонч-Бруевич А.М., Вартамян Т.А., Горланов А.В., Максимов Ю.Н., Пржибельский С.Г., Хромов В.В.* Фотодесорбция натрия с поверхности сапфира // *ЖЭТФ*. 1990. Т. 97. В. 3. С. 1077–1085.
 17. *Bonch-Bruevich A.M., Vartanyan T.A., Maksimov Yu.N., Przhibel'skii S.G., Khromov V.V.* One-dimensional chains of structural defects on the surface of sapphire and their role in adsorption of alkali atoms // *Surf. Rev. & Lett.* 1998. V. 5. P. 331–335.
 18. *Marinelli C., Burchianti A., Bogi A., Della Valle F., Bevilacqua G., Mariotti E., Veronesi S., Moi L.* Desorption of Rb and Cs from PDMS induced by nonresonant light scattering // *Eur. Phys. J. D*. 2006. V. 37. P. 319–325.
-