

ЭФФЕКТЫ НЕУПРУГОГО РАССЕЙЯНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ НА СВЕРХГЛАДКОЙ ПОВЕРХНОСТИ САПФИРА С НАНОСЛОЯМИ Au И Pt

© 2021 г. А. В. Буташин¹, А. Э. Муслимов^{1,*}, А. М. Исмаилов², В. М. Каневский¹

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

² Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

*E-mail: amuslimov@mail.ru

Поступила в редакцию 09.03.2021 г.

После доработки 09.04.2021 г.

Принята к публикации 12.04.2021 г.

Выполнено сравнительное исследование неупругого рассеяния электронов от сверхгладких поверхностей монокристаллов сапфира, в том числе с нанослоями золота и платины. Использовали методики спектроскопии катодолюминесценции и зондовой микроскопии, энергодисперсионного микроанализа, а также дополнительные отжиги образцов на воздухе до температуры 1200°C. Обнаружено, что под действием электронного пучка нанокристаллы золота вступают во взаимодействие с поверхностью сапфира, образуя на ней ямки травления микронного размера. На поверхности сапфира со слоями платины такие ямки травления не обнаружены. Радиолит сапфира предполагается в качестве основной причины травления сапфира в системе Au/Al₂O₃ и повышения интенсивности ее катодолюминесценции по сравнению с чистым сапфиром. Изменения в спектрах катодолюминесценции образцов в системе Pt/Al₂O₃ связаны с расфокусировкой пучка электронов на шероховатой поверхности и со свойствами платины ингибировать радиолит сапфира.

DOI: 10.31857/S0023476121060072

ВВЕДЕНИЕ

Монокристаллы сапфира α -Al₂O₃ находят широкое применение в современной индустрии в качестве материала подложек, окон, лазерных и дисперсионных элементов, тиглей и т.п. Сапфировые подложки используют, в частности, при выращивании эпитаксиальных слоев полупроводников [1]. Окна из сапфира используются в печах, вакуумных установках, системах пожарной сигнализации, глубоководных камерах, авиационной технике [2, 3], т.е. там, где имеются экстремальные условия эксплуатации устройств, а также в обычной жизни как часовые “стекла”. Сапфировые трубы и тигли применяются в промышленном и лабораторном оборудовании для проведения физических и химических процессов в агрессивной среде и в вакууме, при высокой температуре и т.п. Кристаллы сапфира с ионами Sr³⁺ и Ti³⁺ являются активными элементами мощных твердотельных лазеров [4–6]. В последнее время кристаллы сапфира рассматриваются как перспективный материал монохроматоров для экспериментов с использованием синхротронного излучения и рентгеновских лазеров [7, 8], а также детекторов рентгеновского излучения со сверхвысокой плотностью мощности в установках термоядерного синтеза [9]. Такое широ-

кое применение материала обусловлено уникальным сочетанием его свойств с высокой технологичностью. Кристаллы – твердые, тугоплавкие, не растворимы в воде, не поглощают влагу из воздуха. Кроме химической стойкости кристаллы сапфира отличает сравнительно высокая радиационная стойкость [10–12]. Однако воздействие на кристаллы потоков различных ионов и электронов с энергией в диапазоне 0.2–190 МэВ приводит к генерации точечных дефектов в структуре и даже к декомпозиции соединения [13–15].

В данной работе поставлена задача обнаружения и исследования эффектов неупругого рассеяния электронов с энергией 40–70 кэВ на сверхгладкой поверхности сапфировых подложек с нанослоями с различной морфологией из золота и платины. Выбор этих благородных металлов обусловлен тем, что они не окисляются на воздухе, не взаимодействуют с сапфиром при нормальных условиях и могут быть использованы для формирования фотонных 2D-структур и электрических схем на поверхности сапфира. Что касается использованных режимов и пространственных схем воздействия электронного пучка на твердое тело, то они типичны для изучения строения образцов методами сканирующей электронной микроскопии, электронной микроскопии высокого разрешения на просвет и дифракции обратно рассеян-

ных электронов, электронографии на просвет и отражение [16]. Обусловленная упругим рассеянием электронов дифракция от сверхгладкой поверхности кристаллов, тонких пленок и металлических покрытий в работе не рассматривается.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы представляли собой сапфировые подложки базисной ориентации (0001) с односторонней химико-механической полировкой. В некоторых случаях для формирования на поверхности подложек отчетливой террасно-ступенчатой структуры их отжигали на воздухе при температуре более 1000°C в течение 1 ч [16]. Отметим, что использованные в работе монокристаллы сапфира не легировали целенаправленно хромом и титаном: их содержание в кристалле с концентрацией ~ 10 млн⁻¹ обусловлено содержанием примеси этих компонентов в исходной шихте. Далее на подложках сапфира с террасно-ступенчатой наноструктурой поверхности методами термовакuumного напыления (установка VN-2000) и магнетронного напыления (установка VSE-PVD-DESK-PRO) формировали слои Au или Pt соответственно. Для этого подложку помещали в вакуумную камеру и при давлении $\sim 10^{-6}$ мм рт. ст. на нее напыляли слои золота или платины со средними толщинами 100 и 20 нм соответственно при комнатной температуре подложки. После этого подложки с металлизированной поверхностью отжигали на воздухе (трубчатая печь Naber): с золотом – 2 ч при 800°C, с платиной – 2 ч при 1200°C. Микроскопические исследования поверхности образцов проводили на атомно-силовом микроскопе (АСМ) “NtegraAura” (НТ-МДТ). Для выявления эффектов неупругого рассеяния электронов (плотность потока электронов – 10^{21} см⁻²·с⁻¹, ток электронного пучка – 80 мкА) применяли спектроскопию катодolumинесценции на базе спектрофотометрического комплекса AvaSpec-ULS2048x64-USB2 (Avantes) и электронографа ЭМР-100 (ускоряющие напряжения $U = 40$ и 70 кВ). Для вывода излучения из колонны электронографа использовали вакуумный оптоволоконный переходник FC-VFT-UV400. Угол падения пучка электронов на плоскость подложки – 45°, угол между осью оптоволоконного переходника и направлением распространения падающего пучка электронов – 90°. Использовались режимы: фокусированный электронный луч F (диаметр пятна 0.5 мм); стандартный электронный луч S (диаметр пятна 1.5 мм); расфокусированный электронный луч RF (диаметр пятна 3 мм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Золото на сапфире. Отжиг сапфировых подложек с поверхностью, металлизированной золо-

том, привел к формированию на ней ансамблей золотых нанокристаллов (рис. 1). Очевидно, что химическое взаимодействие между поверхностью сапфира и благородными металлами Au и Pt, а также окисление этих металлов при отжиге на воздухе отсутствуют [17].

После облучения электронами композита Au/Al₂O₃ рельеф поверхности сапфировой подложки изменился радикально: в местах контакта наночастиц (НЧ) Au с поверхностью видны отчетливые ямки травления – удлиненные, ориентированные в одном направлении. Эти изменения зафиксированы методом АСМ (рис. 2).

Наблюдаемое травление поверхности сапфира в окрестности находящихся на ней НЧ Au может быть интерпретировано следующим образом. Согласно [15] разложение кристалла сапфира при электронном облучении представляет собой процесс радиолиза, в котором преобладают межатомные взаимодействия оже-электронов между катионом Al³⁺ и анионом O²⁻ (механизм $K-F$). То есть в результате удара внешнего электрона во внутренней электронной оболочке Al(2*p*) иона алюминия образуется дырка. После этого один валентный электрон в O(2*p*) аниона O²⁻ перескакивает в эту дырку с выделением одного или двух дополнительных анионных валентных электронов кислорода. В результате анион O²⁻ превращается в положительный ион O⁺ и, находясь в газообразном состоянии, вынужден десорбироваться из кристалла сапфира, а восстановленный металлический алюминий выделяется в кристалле в виде включения или на поверхности.

Отметим, что в силу специфики электронографии кристаллов на отражение указанные процессы радиолиза сапфира происходят на поверхности и в приповерхностных слоях, и образовавшийся газообразный кислород может выделяться в вакуумированную камеру электронографа без необходимости диффундировать через решетку сапфира. По этой же причине доза облучения различных участков поверхности сапфира неоднородна: очевидно, что материал “под” и “за” НЧ Au вообще не подвержен радиолизу, поскольку экранируется НЧ Au.

Ямки травления сапфира явно ассоциированы с НЧ Au (рис. 2), что можно объяснить взаимодействием продуктов радиолиза сапфира – металлического алюминия у поверхности – с золотом. В богатой золотом части системы Al–Au имеется широкая область твердых растворов, существует легкоплавкое интерметаллическое соединение AlAu₄ [18]. Для образования интерметаллида AlAu₄ или интенсивной диффузии компонентов Al и Au твердого раствора требуется подогрев этого участка (до ~ 400 – 500 °C [18]). Расчеты, аналогичные выполненным в [19], показывают, что использованный в настоящей работе

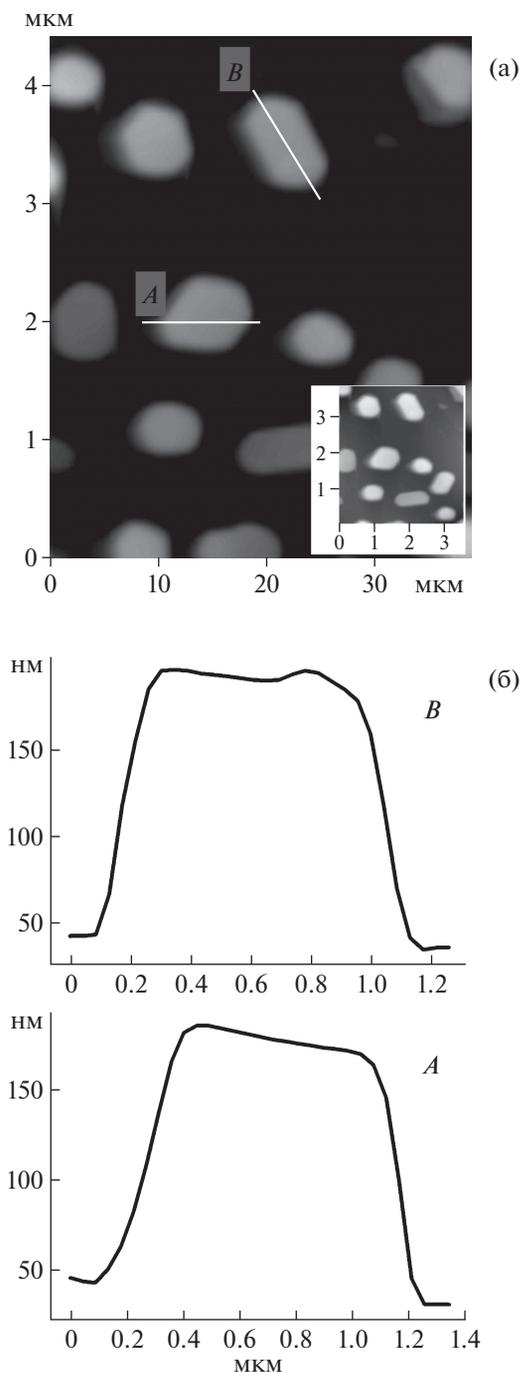


Рис. 1. АСМ-изображения (с различной контрастностью) нанокристаллов золота на поверхности сапфира (а). Топографические сечения отдельных нанокристаллов (б).

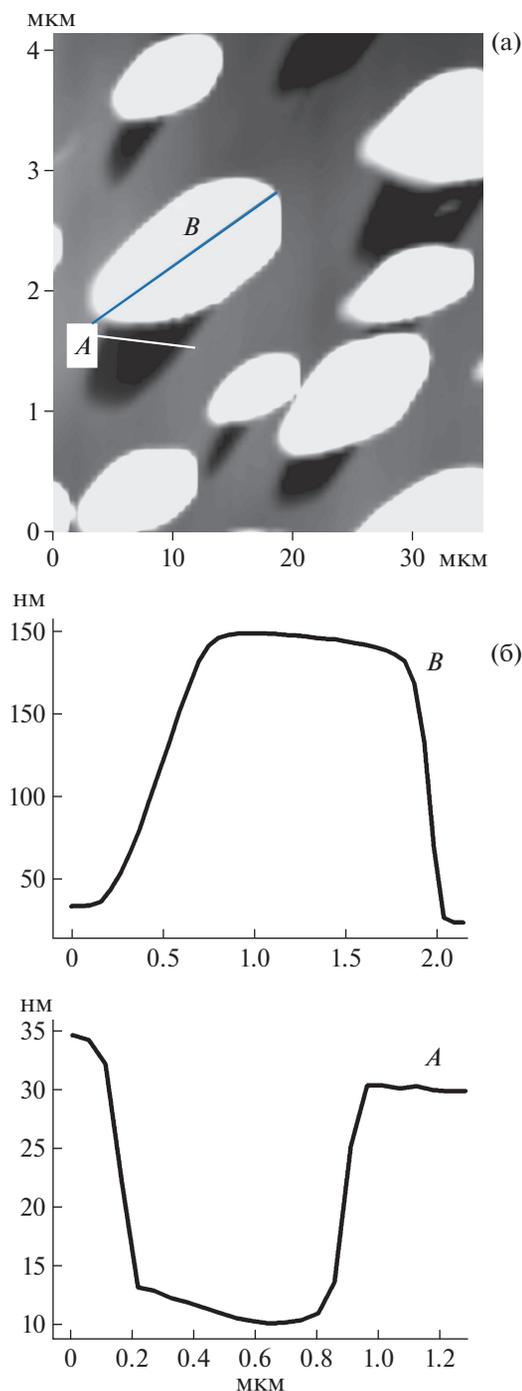


Рис. 2. АСМ-изображение (а) образца сапфира с нанокристаллами золота после облучения пучком электронов ($U = 70$ кВ). Топографические сечения отдельного нанокристалла золота и ямки травления (б).

сфокусированный электронный пучок не может вызвать требуемый локальный нагрев для того, чтобы пошли реакции в твердой фазе между Al и Au. Форма ямок травления на поверхности сапфира (рис. 2) указывает на то, что НЧ Au сорбируют избыточный алюминий с поверхности в про-

цессе движения НЧ в одном направлении за счет электростатического взаимодействия положительно заряженных НЧ Al и отрицательно заряженных НЧ Au. Мобильности НЧ металла способствует слабая адгезия между НЧ Au и сверхгладкой поверхностью сапфира [16].

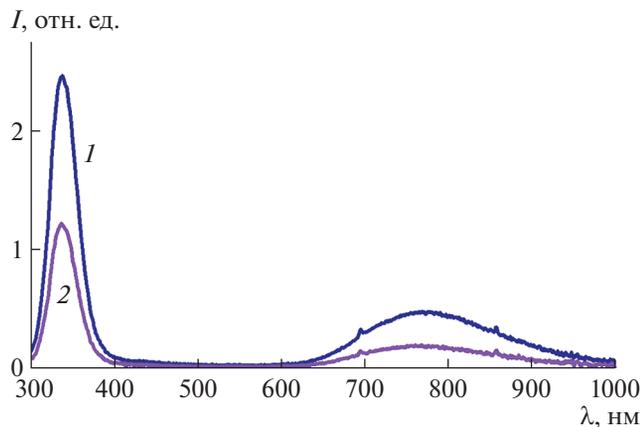


Рис. 3. Спектры катодолуминесценции в режиме F (при ускоряющем напряжении 40 кВ) образца при комнатной температуре: 1 – сапфир с нанокристаллами золота, 2 – чистая поверхность сапфира.

Радиолиз кристаллов сапфира наблюдался под действием пучка электронов с энергией 200 кэВ [15]. Данную в [15] интерпретацию можно применить и в настоящей работе для экспериментов с $U = 40$ и 70 кВ, поскольку сечение неупругого рассеяния электронов в диэлектрической среде, вызывающее ее радиолиз, только увеличивается с уменьшением энергии электронов [20, 21]. Предлагаемая интерпретация наблюдаемых эффектов подтверждалась и ранее в экспериментах по спектроскопии катодолуминесценции композита Au/Al_2O_3 при изменении плотности пучка электронов [22]. Значительные различия наблюдаются в спектрах катодолуминесценции от исходной поверхности сапфира и поверхности с нанокристаллами золота (рис. 3): это двукратное увеличение интенсивности УФ-катодолуминесценции и катодолуминесценции в красной области спектра, обусловленной электронными переходами ионов Ti^{3+} [4–6]. Принимая во внимание обнаруженное anomальное взаимодействие нанокристаллов Au с поверхностью сапфира при облучении пучком электронов, можно предположить, что при этом имеют место генерация и увеличение концентрации кислородных вакансий в приповерхностных слоях кристалла. Это приводит к образованию новых F^+ -центров (кислородная вакансия, захватившая один электрон) и дополнительному восстановлению ионов Ti^{4+} до Ti^{3+} . Увеличение концентрации активных F^+ -центров и центров Ti^{3+} приводит к увеличению интенсивности катодолуминесценции (рис. 3). Что касается катодолуминесценции Cr^{3+} ($\lambda \approx 690$ нм), то изменение ее интенсивности не определялось на фоне значительных изменений полосы Ti^{3+} .

Платина на сапфире. Металлизированная платиной поверхность подложек (рис. 4а) после отжига значительно “просветлилась” (рис. 4б), что

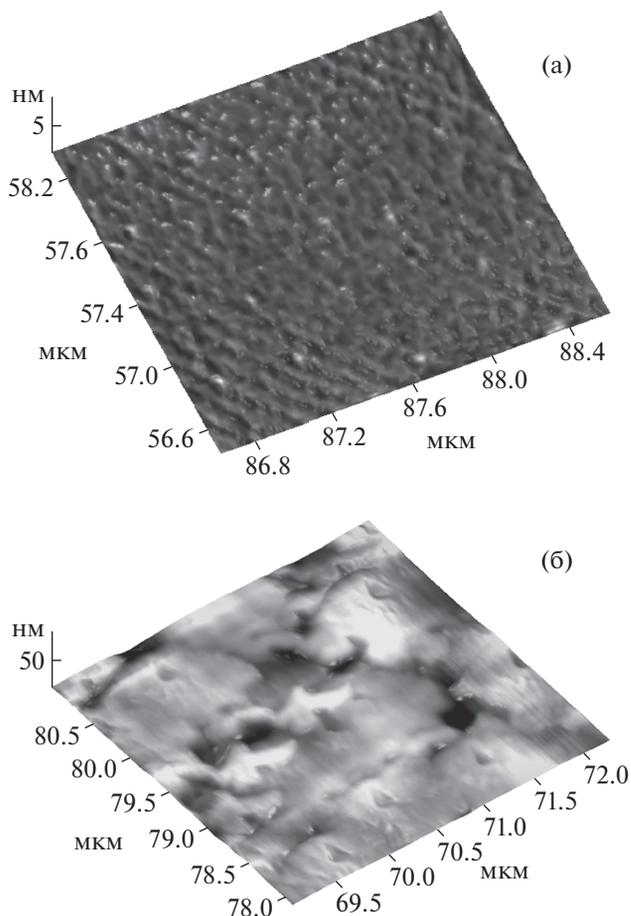


Рис. 4. АСМ-изображения поверхности образца сапфира с пленкой Pt до (а) и после (б) отжига на воздухе при $1200^\circ C$.

указывает на существенное уменьшение толщины пленки платины за счет частичной диффузии в кристалл сапфира. При этом увеличилась среднеквадратичная высота шероховатости (R_q) ее поверхности (рис. 4) с 0.46 до 6.5 нм. Проведение элементного анализа приповерхностного слоя сапфира с Pt после отжига для характеристики процессов диффузии металла в кристалле (как в [23]) не входило в задачи настоящего исследования. Однако значительное смещение (0.6 нм) R -линии Cr^{3+} в длинноволновую область в спектре катодолуминесценции композита Pt/Al_2O_3 , обусловленное деформацией сжатия решетки сапфира [24], можно интерпретировать как результат диффузии крупных атомов Pt в приповерхностные слои кристалла сапфира.

Сравнение катодолуминесценции (рис. 5) исходной подложки и композита Pt/Al_2O_3 после отжига при $1200^\circ C$ показывает, что у последнего резко снижается интенсивность полос, связанных с вакансиями кислорода: это полосы F^+ (340 нм), F (410 нм). Полосы бивакансий F_2^{2+} (500–600 нм)

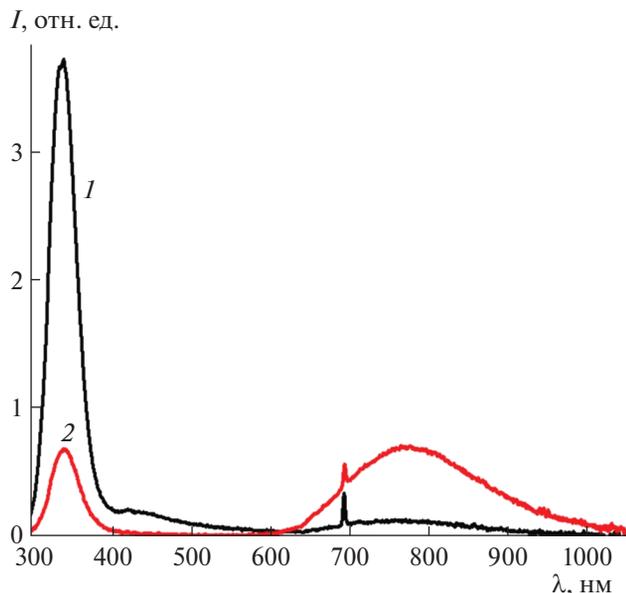


Рис. 5. Спектры катодоллюминесценции в режиме *S* (энергия электронов 70 кэВ) сапфировой подложки (1) и композита Pt/Al₂O₃ (2) после отжига при 1200°C.

подавлены. Интенсивность широкой бесструктурной полосы в диапазоне 650–1050 нм, которая определенно принадлежит электронным переходам ионов Ti³⁺, значительно усиливается (рис. 5).

Интерпретацию этих результатов проведем с учетом серии экспериментов по изучению катодоллюминесценции сапфировых подложек со сверхгладкой поверхностью до и после высокотемпературного отжига при 1200°C в атмосферных условиях без нанесения покрытий (рис. 6). Обращает на себя внимание то обстоятельство, что на интенсивность полос люминесценции *F*-центров и ионов Ti³⁺ влияет не столько отжиг образцов на воздухе, который, казалось бы, должен окислять Ti³⁺ до Ti⁴⁺ и снижать концентрацию вакансий кислорода — основу *F*-центров, сколько диаметр пятна падающего на образец пучка быстрых электронов.

Оценки показывают, что сфокусированный пучок электронов данной плотности потока может перевести все активные ионы Ti³⁺, находящиеся в области засветки, в возбужденное состояние и, как результат, привести к выходу интенсивности катодоллюминесценции в этой полосе на насыщение. При расфокусировке пучка насыщение не достигается, и количество излучающих ионов Ti³⁺ пропорционально площади сечения пучка возбуждающих катодоллюминесценцию электронов. Эти доводы могут объяснить результаты экспериментов, представленные на рис. 5, 6. Что касается резкого уменьшения интенсивности катодоллюминесценции *F*⁺-центров после отжига

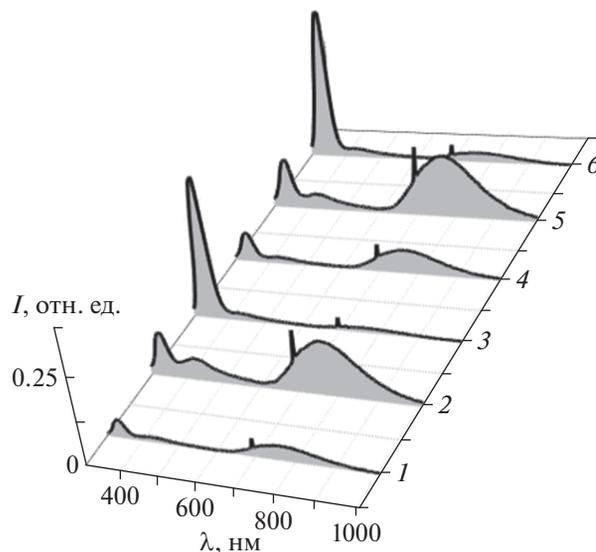


Рис. 6. Спектры катодоллюминесценции сапфировых подложек базисной ориентации (0001) со сверхгладкой поверхностью, после отжига при 1200°C на воздухе (кривые 1–3) и исходных (кривые 4–6), полученные в различных режимах: 1, 4 – 40 кэВ (*S*), 2, 5 – 70 кэВ (*RF*), 3, 6 – 70 кэВ (*F*).

композиата Pt/Al₂O₃ на воздухе при 1200°C (рис. 5), то это может быть отнесено на счет защитного действия слоя Pt на поверхности сапфира от его радиолиза и образования кислородных вакансий под воздействием пучков “быстрых” электронов [15]. Кроме этого, обусловленная наличием пленки Pt на поверхности дефокусировка электронного пучка блокирует преобразование *F*-центров в *F*⁺-центры, снижая интенсивность катодоллюминесценции в диапазоне 340 нм [25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы образцы сапфира с нанослоями золота и платины методом термовакуумного напыления на их поверхность слоев металла и дополнительного их отжига на воздухе. Исследована катодоллюминесценция образцов сапфира, композитов Au/Al₂O₃ и Pt/Al₂O₃ с отжигом и без отжига. Обнаружено, что под действием электронного пучка в системе Au/Al₂O₃ нанокристаллы Au вступают во взаимодействие с поверхностью сапфира, образуя на ней ямки травления микронного размера за счет декомпозиции соединения Al₂O₃ в потоке быстрых электронов. На поверхности сапфира со слоями Pt такие ямки травления не обнаружены. Изменения в спектрах катодоллюминесценции в системе Pt/Al₂O₃ связаны с расфокусировкой пучка электронов на шероховатой поверхности образцов и с известными из экспериментов по электронной микроскопии свойствами Pt подавлять радиолиз сапфира.

Работа выполнена в рамках Госзадания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части синтеза экспериментальных образцов, их микроскопии, и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-21-00068_Росатом) в части электронографии образцов и интерпретации результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sapphire: Structure, Technology, and Application / Ed. Tartaglia I. New York: Nova Science, 2013. 125 p.
2. Guiden W., Mingfu Zh., Jiecai H. et al. // Cryst. Res. Technol. 2008. V. 43. P. 531. <https://doi.org/10.1002/crat.200711066>
3. Rioux J., Jones C., Mandelartz M., Pluen V. // Adv. Mater. Proc. 2007. P. 31.
4. Maiman T.H. // Nature. 1960. V. 187. P. 493.
5. Moulton P. // Opt. News. 1982. V. 8. P. 9.
6. Севастьянов Б.К., Багдасаров Х.С., Федоров Е.А. и др. // Кристаллография. 1984. Т. 29. Вып. 5. С. 963.
7. Sergueev I., Wille H.-C., Hermann R.P. et al. // J. Synchrotron Rad. 2011. V. 18. P. 802. <https://doi.org/10.1107/S090904951102485X>
8. Shvyd'ko Y.V. X-Ray Optics: High-Energy-Resolution Applications. Springer, 2004. V. 98. 420 p.
9. Барыков И.А., Грицук А.Н., Мещанинов С.А. и др. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. 2018. Вып. 1. С. 70. <https://doi.org/10.21517/0202-3822-2018-41-1-70-74>
10. Gan F. Laser Materials. Singapore: World Scientific Publishing Co, 1995. 364 p. <https://doi.org/10.1142/2192>
11. Классен-Неклюдова М.В., Багдасаров Х.С., Беляев Л.М. и др. Рубин и сапфир. М.: Наука, 1974. 236 с.
12. Справочник по лазерам / Под ред. Прохорова А.М. Т. 1. М.: Сов. радио, 1978. 260 с.
13. Jardin C., Canut B., Ramos S.M.M. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1996. V. 29. P. 2066.
14. Mohanty T., Mishra N.C., Singh F. et al. // Radiat. Meas. 2003. V. 36. № 1–6. P. 723. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(03\)01487-3](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(03)01487-3)
15. Chen C.L., Arakawa K., Mori H. // Scripta Mater. 2010. V. 63. P. 355. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.07.028>
16. Муслимов А.Э., Асадчиков В.Е., Буташин А.В. и др. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 5. С. 703. <https://doi.org/10.7868/S0023476116050143>
17. Rapson W.S. // Gold Bull. 1979. V. 12. P. 108.
18. Binary Alloy Phase Diagram / Eds. Massalski T. et al. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1986. V. 1. P. 90.
19. Mishra Y.K., Mohapatra S., Avasrhi D.K. et al. // Adv. Mater. Lett. 2010. V. 1. № 2. P. 151. <https://doi.org/10.5185/amlett.2010.4116>
20. Egerton R.F. // Microsc. Res. Tech. 2012. V. 75. P. 1550. <https://doi.org/10.1002/jemt.22099>
21. Hooly R., Brown A., Brydson R. // Micron. 2019. V. 120. P. 25. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2019.01.011>
22. Ismailov A.M., Muslimov A.E. // Appl. Phys. 2020. № 5. P. 86.
23. Gontier-moya E.G., Bernardini J., Moya F. // Acta Mater. 2001. V. 49. P. 637. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00357-8](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00357-8)
24. Chijioke A.D., Nellis W.J., Soldatov A., Silvera I.F. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. № 11. P. 114905. <https://doi.org/10.1063/1.2135877>
25. Ghamnia M., Jardin C., Bouslama M. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2003. V. 133. P. 55. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2003.08.003>