

УДК 538.975

ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКЛАСТЕРОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МЕТОДА МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

© 2025 г. Д. В. Бортко^{а, *}, К. М. Балахнев^а, В. А. Шилов^а,
П. В. Борисюк^а, О. С. Васильев^а, Ю. Ю. Лебединский^{а, б}

^аНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

^бМосковский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Московская обл., 141701 Россия

*E-mail: DVBortko@mephi.ru

Поступила в редакцию 08.08.2024 г.

После доработки 08.08.2024 г.

Принята к публикации 15.08.2024 г.

В настоящей работе были получены несколько серий тонких нанокластерных пленок тантала, осажденных на кварцевый кристалл, и были измерены их массы с помощью кварцевого датчика массы. В каждой серии пленки имели характерный размер частиц от 1.5 до 6.5 нм. Результат измерения массы показал, что отношение осажденной массы к налетающему объему кластеров различается для разных размеров. Также в работе была предложена и исследована физическая модель процесса осаждения частиц для объяснения наблюдаемого эффекта. По результатам моделирования оказалось, что фокусировка частиц практически не меняется с размером, а также очень слабо зависит от начальной скорости частиц. Был сделан вывод о том, что основной причиной вышеописанного эффекта может являться различие в коэффициенте прилипания частиц разных размеров. Было предложено проверить это предположение посредством дополнительных экспериментов.

Ключевые слова: осаждение нанокластеров, тонкие нанокластерные пленки металлов, коэффициент прилипания

DOI: 10.56304/S2079562925010038

ВВЕДЕНИЕ

Область исследования нанообъектов и наноструктур уже довольно продолжительное время является предметом интереса научного сообщества, однако значительная часть явлений и свойств материалов на наномасштабе еще не изучена и не объяснена до конца [1], а потенциал применения нанотехнологий далеко не исчерпан. Нанообъекты обладают уникальными свойствами, сильно отличающимися от свойств объемных материалов [2]. Это обусловлено тем, что при уменьшении размеров исследуемого объекта до масштабов нанометров начинается, во-первых, квантование его электронной структуры, которым нельзя пренебречь, и оно становится определяющим для физического описания; а во-вторых, количество поверхностных атомов преобладает над внутренними, что невозможно для классического объемного тела и является причиной многих удивительных свойств, присущих исключительно нанообъектам [1, 3, 4].

Более того, материалы, обладающие наноструктурой, обнаруживают размерно- и формозависимые физические, химические, механические, оптические и электронные свойства [1, 2, 4–10]. То

есть, используя одни и те же химические элементы, но меняя структуру и характерные размеры изготавливаемого материала, можно управлять свойствами итогового объекта. В частности, ранее был исследован пористый квази-двумерный наноматериал, представляющий из себя тонкие пленки, состоящие из плотноупакованных нанокластеров фиксированного размера [11]. В таких пленках была обнаружена зависимость параметров электронной структуры от размера частиц, из которых пленка создается. Также ранее была предложена идея использовать подобные наноструктурированные пленки из металлических нанокластеров в качестве эффективного термоэлектрического материала в радиоизотопном источнике питания [12]. Материалы на основе наночастиц в целом активно изучаются для применения в энергетике и оптике [8, 13–15].

Таким образом, вышеописанные нанокластерные квази-двумерные материалы являются актуальным для исследования объектом. При этом, учитывая довольно сильную чувствительность свойств наноматериалов к изменениям в их структуре, необходимо точно представлять структуру

Таблица 1. Экспериментальные параметры для получения нанокластерных покрытий с заданным диаметром кластеров

d , нм (диаметр кластеров)	Поток Ag, ст. см ³	Поток He, ст. см ³	L , см (длина зоны агрегации)	I_m , А (ток на магнетроне)
1.5	43–55	68–86	9	0.35
2.0	24–37	57–69	10	0.25
3.0	30–45	18–26	11.5	0.22
6.5	25–35	0	12	0.14

ные характеристики получаемых тонких пленок: размер нанокластеров пленки, пространственное распределение этих частиц, а также толщину. Структурные характеристики, в свою очередь, зависят от способа получения нанокластерных пленок. Используемая нами методика основана на методе магнетронного распыления мишени в атмосфере инертного газа с последующей масс-фильтрацией образовавшихся частиц [16]. Она обладает рядом преимуществ, потому как является относительно недорогостоящей, универсальной и воспроизводимой [17], а также позволяет фильтровать осаждаемые наночастицы по массам с точностью до 2% [16]. Однако для того, чтобы создавать пленки с заданным количеством вещества и известным распределением наночастиц в них, необходимо исследовать влияние параметров используемой методики на формируемую пленку.

В настоящей работе проведено несколько серий экспериментов по осаждению металлических нанокластеров тантала на подложку из кварцевого кристалла с разными характерными размерами частиц, аттестация химического состава полученных пленок методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и измерение их массы с помощью кварцевого микробаланса. Также предложена и исследована физическая модель, описывающая процесс осаждения тонких нанокластерных пленок, образованных с помощью метода магнетронного распыления. Результатом моделирования является визуализация траекторий кластеров и конечное распределение наночастиц на поверхности образца. На основе результатов моделирования предложена интерпретация экспериментальных результатов и вывод о влиянии параметров осаждения наночастиц на получаемые пленки.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящем исследовании были проведены несколько серий экспериментов по осаждению тонких монодисперсных пленок из нанокластеров тантала на круглый кварцевый кристалл датчика массы TM 14 (PREVAC sp. z o.o., Польша) и измерению их массы с помощью этого же датчика. В каждой серии размер кластеров фиксировался от 1.5 до 6.5 нм, при этом объем осаждаемых кластеров

менялся. Также во всех экспериментах площадь осаждения пленок ограничивалась маской с круглым отверстием, имеющим диаметр 4 мм, центр которого совпадал с центром кварцевого кристалла.

Тантал был выбран в качестве материала по следующим причинам. Во-первых, с уменьшением размера наночастиц, уменьшается их температура плавления [3, 6], что может приводить к слиянию кластеров в процессе осаждения. Так как тантал является высокотемпературным материалом, эффект коагуляции наночастиц сводится к минимуму. Во-вторых, более ранние исследования морфологии аналогичных систем подтверждают успешное получение пористых наноструктурированных пленок из кластеров тантала с помощью используемой в настоящей работе методики [16, 17].

Методика формирования пленок описана в [16]. Напряжение, подаваемое на подложку, составляло +800 В. Для контроля осаждаемого объема нанокластеров тантала использовался экспериментальный коэффициент k , пропорциональный объему и массе осаждаемого материала:

$$k = d^3 \int_0^T I dt, \text{ нм}^3 \text{ нА мин},$$

где d — диаметр кластеров [нм], заданный для масс-филтра, T — время осаждения [мин], I — ток кластеров [нА], измеряемый квази-непрерывно во время осаждения на сеточке, расположенной сразу на выходе из масс-филтра.

Таким образом, введенный коэффициент k пропорционален объему осаждаемого вещества, т.к. интеграл по времени от фиксируемого тока кластеров пропорционален количеству осаждаемых кластеров, а множитель перед интегралом пропорционален объему одного кластера. Также данный коэффициент удобен для используемой методики тем, что считается в режиме реального времени в процессе эксперимента, и осаждение может быть остановлено по достижению заранее заданного значения k .

В табл. 1 приведены экспериментальные параметры, используемые для получения нанокластерных пленок с заданным размером кластеров.

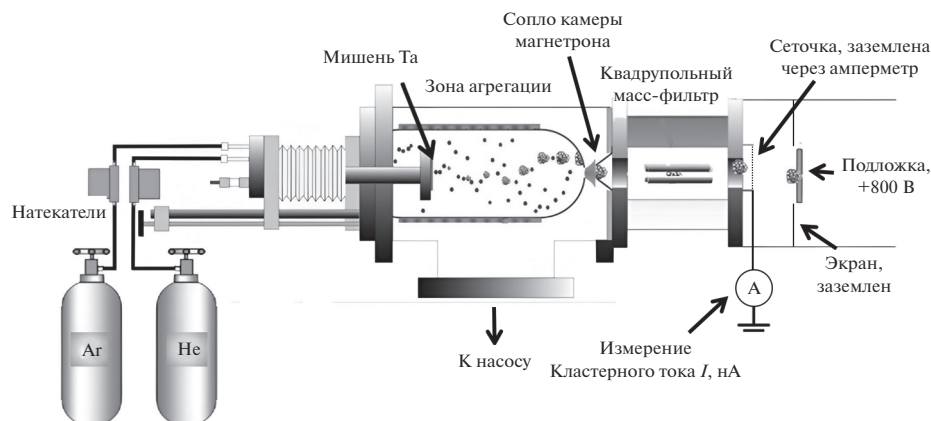


Рис. 1. Принципиальная схема процесса формирования и осаждения нанокластеров.

Один цикл экспериментальной работы включал в себя следующие шаги. Перед осаждением нанокластеров кварцевый кристалл помещался в датчик массы, расположенный в отдельной вакуумной камере, затем там же кристалл запылялся тонким слоем серебра (~ 100 нм) во избежание окисления кластеров на атмосфере, после чего фиксировались показания датчика массы. Далее кристалл помещался в установку для осаждения кластеров, формировалась кластерная пленка, которая затем аттестовывалась *in situ* методом РФЭС, затем кристалл с напыленной пленкой выносился на атмосферу и снова помещался в датчик массы. После снятия показаний пленка снова исследовалась методом РФЭС для оценки увеличения измеренной *ex situ* массы за счет взаимодействия кластеров тантала с кислородом и углеродом после выноса на атмосферу.

ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Принципиальная схема процесса формирования и осаждения нанокластеров представлена на рис. 1. Танталовая мишень расплывается с помощью магнетрона, затем в регулируемом потоке смеси инертных газов Ag и He ионы и атомы тантала формируют кластеры разных масс и, соответственно, размеров, часть из которых являются отрицательно заряженными. Затем, проходя через сопло камеры магнетрона с диаметром 4 мм, частицы попадают в квадрупольный масс-фильтр и фильтруются по размерам. После масс-фильтра располагается сеточка, на которой измеряется кластерный ток. Этот ток пропорционален общему току заряженных кластеров и используется в формуле для коэффициента k . После прохождения сеточки кластеры движутся в электростатическом поле, образованном за счет наличия постоянного положительного потенциала на подложке, на которую они и осаждаются.

При построении физической модели процесса осаждения нанокластеров были сделаны следующие допущения. Во-первых, в связи с аксиальной симметрией расположения основных объектов относительно оси, вдоль которой движутся кластеры, было сделано предположение об отсутствии угловой зависимости рассматриваемых физических величин и, соответственно, траекторий частиц. Таким образом, трехмерная картина была сведена к двумерной. Во-вторых, поток смеси инертных газов рассматривался как ламинарный, и считалось, что скорость кластеров на входе в масс-фильтр определяется через величину потока и диаметр сопла, при этом поперечной компонентой скорости можно было пренебречь. В-третьих, при прохождении квадрупольного масс-фильтра кинетическая энергия кластеров считалась неизменной, однако на выходе случайным образом менялось направление вектора скорости за счет взаимодействия с переменным электрическим полем. Таким образом, у вылетающих частиц возникала поперечная компонента скорости. Пролетая расстояние от масс-фильтра до сеточки, кластеры также не испытывали изменения кинетической энергии ввиду отсутствия ускоряющего напряжения. После прохождения сеточки, с помощью которой фиксируется кластерный ток, движение заряженных частиц считалось обусловленным взаимодействием с электростатическим полем, сформированным за счет потенциала $+800$ В на подложке, которая расположена в 10 см от сеточки. Кулоновским и магнитным взаимодействиями заряженных частиц между собой можно было пренебречь, поскольку силы этих взаимодействий при типичном кластерном токе 0.1 нА и диаметре пучка кластеров около 4 см оказались по оценке на несколько порядков меньше, чем сила взаимодействия кластеров с внешним полем.

Для моделирования траекторий кластеров была выбрана область пространства, начинающаяся

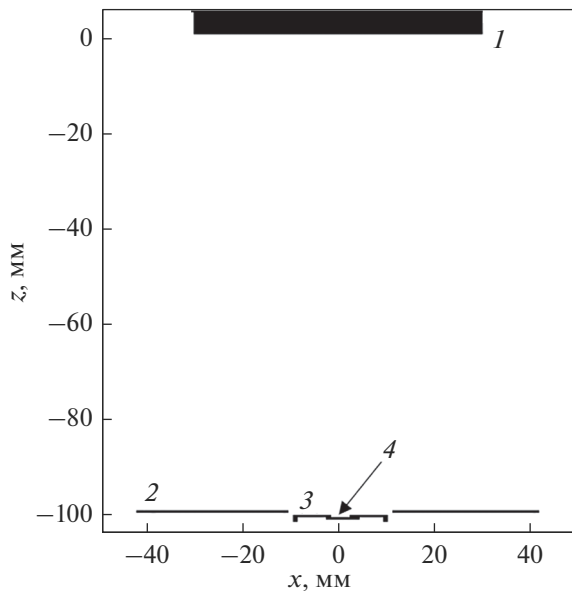


Рис. 2. Схема расположения объектов в пространстве рассматриваемой физической модели: 1 — сеточка, 2 — экран (заземлен), 3 — маска с круглым отверстием (заземлена), 4 — подложка — кварцевый кристалл (+800 В).

от сеточки, где кластеры имеют некоторое начальное пространственное распределение и обладают начальными скоростями, и заканчивающаяся на подложке. Схема расположения объектов в рассматриваемой области представлена на рис. 2.

Значения модулей начальных скоростей кластеров рассчитывались по среднему значению потока инертных газов в эксперименте (см. табл. 1) и диаметру сопла, который составляет 4 мм, по формуле $v = V/S$, где V — поток газа [см³/с,] S — площадь сопла [см²]. Для кластеров с диаметрами от 1.5 до 6.5 нм значения скоростей v получились от 0.17 до 0.04 м/с соответственно. Поперечные компоненты скорости, появляющиеся у частиц после прохождения масс-фильтра, считались как случайные величины, распределенные нормально с некоторым стандартным отклонением σ_{vx} , которое менялось в (зависимости от начальной скорости) процессе исследования физической модели. Также начальное распределение кластеров в пространстве при вылете из сеточки было взято как нормальное распределение со стандартным отклонением от нуля $\sigma_m = 5$ мм. Данное значение было взято из визуальной оценки размеров области сеточки, на которую осаждается часть кластеров при пролете и заметно меняет цвет этой области.

Распределение потенциала в пространстве рассчитывалось методом конечных разностей для уравнения Лапласа с граничными условиями на потенциал на сеточке, экране, маске и подложке. Для расчета траекторий кластеров в найденном электрическом поле был использован метод Рун-

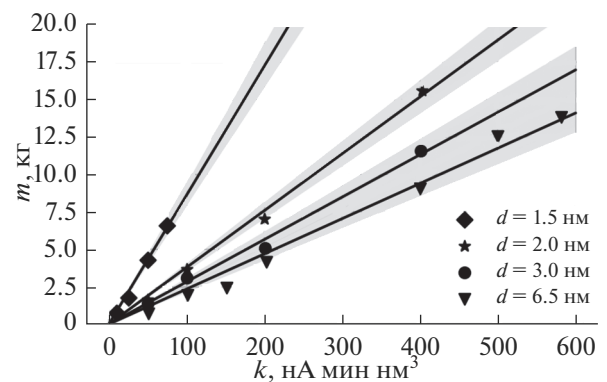


Рис. 3. Зависимость массы кластерной пленки m от коэффициента k для разных размеров кластеров.

ге—Кутты для уравнения движения заряженной частицы в электрическом поле. Результатом моделирования была визуализация траекторий кластеров и, как следствие, распределение осажденных частиц по подложке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам измерений масс полученных кластерных пленок были построены зависимости их массы m от коэффициента k для каждого размера кластеров (см. рис. 3). Как видно из рисунка, зависимости являются линейными, что согласуется с утверждением о том, что коэффициент k пропорционален объему осаждаемых кластеров. Более того, чем больше размер кластеров, тем меньшая их часть попадает на участок подложки, незакрытый маской, то есть на центральную часть кварцевого кристалла. В связи с этим были сделаны предположения, что последнее может быть обусловлено, во-первых, различием в фокусировке пучков больших и маленьких частиц, а во-вторых, различием в коэффициенте прилипания у кластеров разных размеров.

По результатам моделирования были получены распределение потенциала в рассматриваемой области пространства и изображения траекторий кластеров. На рис. 4 приведен пример для размера кластеров 1.5 нм с нулевыми начальными скоростями. Для других размеров и различных начальных условий наблюдаются принципиально аналогичные результаты.

Также был исследован профиль распределения кластеров на подложке для разных размеров и для разных начальных условий. На рис. 5 приведены примеры зависимости распределения частиц в пленке от начальной скорости кластеров для размеров 1.5 и 6.5 нм при условии отсутствия поперечной составляющей у вектора скорости. Как можно видеть, частицы распределяются по закону нормального распределения, при этом начальная скорость, даже превышающая на порядок фи-

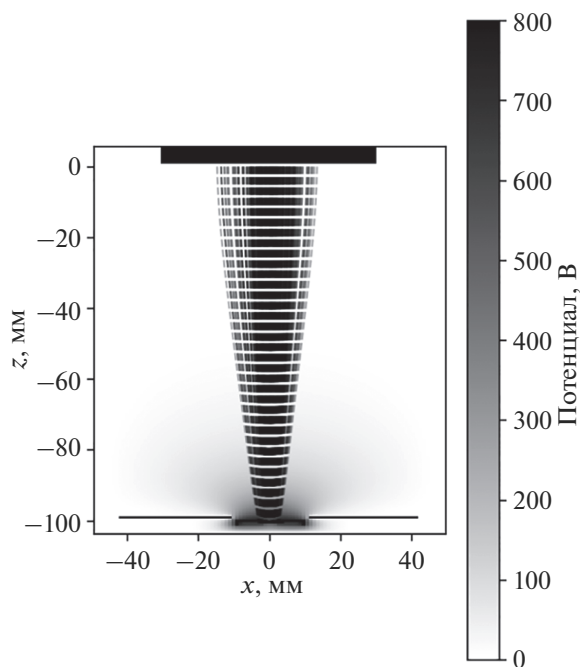


Рис. 4. Пример результата расчета траекторий кластеров с размерами 1.5 нм и распределение потенциала в рассматриваемой области пространства.

зически обоснованное значение 0.1 м/с, практически не вносит значимого вклада в фокусировку частиц на подложке.

На рис. 6 представлены профили распределения частиц на образце для начальной скорости 0.1 м/с со стандартным отклонением поперечной компоненты скорости $\sigma_{vx} = 0.015$ м/с для кластеров разных размеров. Значение σ_{vx} было выбрано максимально возможным для данной начальной скорости с целью получить максимальный эффект от наличия разброса в направлениях векторов начальных скоростей. Как видно из рис. 6, учет наличия начальной скорости кластеров и ее направ-

ления не вносит значительный вклад в распределение кластеров по подложке.

Таким образом, по результатам исследования предложенной физической модели начальные параметры, т.е. начальные скорости частиц, а также массы частиц практически не влияют на распределение кластеров по подложке. Можно предположить, что различие в фокусировке кластеров разных масс на образце не является основной причиной различия коэффициентов наклона на экспериментально полученных зависимостях осажденной массы от налетающего объема частиц $m(k)$. В связи с этим можно сделать вывод об основной ро-

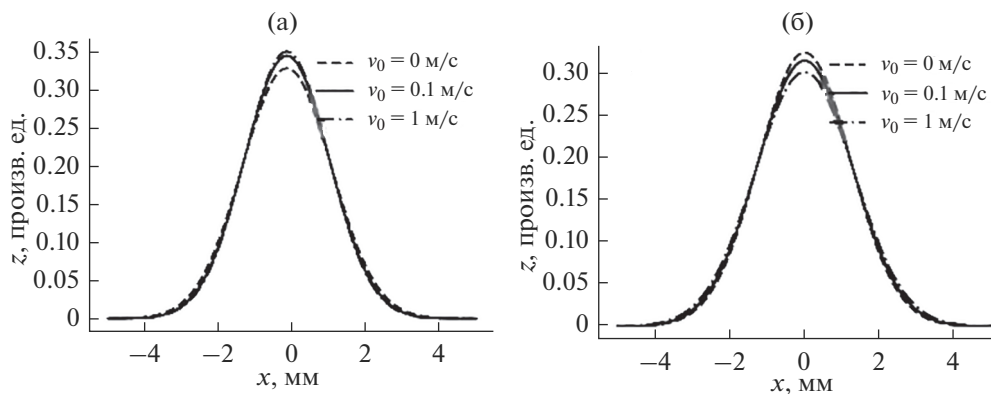


Рис. 5. Профиль распределения частиц на образце для разных начальных скоростей в случае отсутствия поперечной компоненты у вектора начальной скорости для кластеров 1.5 (а) и 6.5 нм (б).

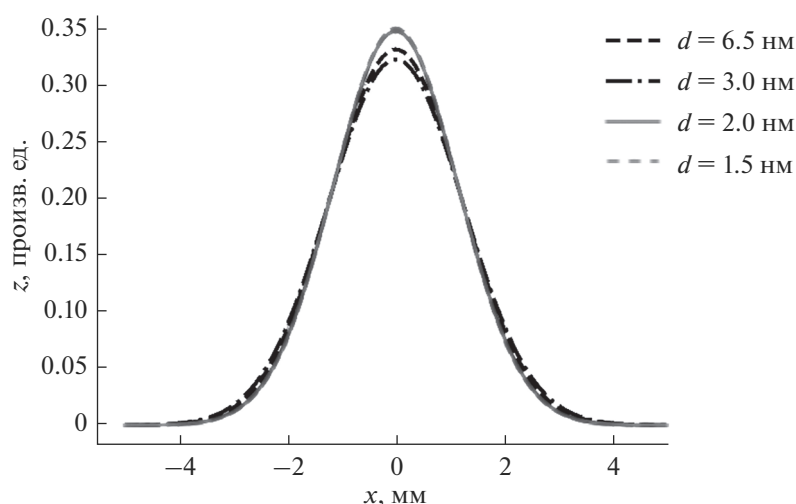


Рис. 6. Профиль распределения частиц на образце для начальной скорости 0.1 м/с, $\sigma_{vx} = 0.015$ м/с для кластеров разных размеров.

ли коэффициента прилипания частиц на поверхность подложки. Он может быть различен по той причине, что кластеры всех размеров испытывают ускорение в одном и том же поле, однако более маленькие частицы приобретают в пересчете на один атом большую кинетическую энергию, что позволяет им с большей вероятностью осаждаться на подложку, чем крупным частицам с большим количеством атомов. В таком случае эффективность осаждения крупных частиц можно увеличить с помощью повышения ускоряющего потенциала, подаваемого на подложку. Более точные выводы представляется сделать возможным после уточняющих экспериментов и дополнительных расчетов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе были проведены несколько серий экспериментов по осаждению тонких нанокластерных пленок тантала на кварцевый кристалл и их последующее взвешивание с помощью кварцевого датчика массы. В каждой серии сформированные пленки имеют характерный размер частиц от 1.5 до 6.5 нм. Анализ результатов измерения массы показал, что для разных размеров отношение осажденной массы к налетающему объему кластеров различается. Изначально было выдвинуто предположение о том, что подобный эффект может быть связан с различием в фокусировке частиц разных размеров на образце, а также с различием в коэффициенте прилипания частиц разных размеров.

Также в работе была предложена и исследована физическая модель процесса осаждения частиц с целью объяснить наблюдаемый эффект, описанный выше. Результат моделирования показал, что фокусировка частиц мало меняется с размером, а

также практически не зависит от начальной скорости частиц. Таким образом, основной причиной может являться именно различие в коэффициенте прилипания частиц. Также было предложено проверить это утверждение, проведя дополнительные эксперименты.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-72-10054).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Rawat K., Goyal M. // Mater. Today Proc. 2021. V. 42. P. 1633.
2. Choi B. et al. // Nanotechnology. 2007. V. 18 (7). P. 075706.
3. Bhatt S., Kumar M. // J. Phys. Chem. Solids. 2017. V. 106. P. 112.
4. Rawat K., Goyal M. // Mater. Today Proc. 2023. V. 81. P. 1132.
5. Chhabra H., Kumar M. // J. Phys. Chem. Solids. 2019. V. 135. P. 109075.
6. Pabari C. // Mater. Today Proc. 2022. V. 55. P. 98.
7. Maldonado A.S., et al. // J. Mol. Graph. Model. 2023. V. 121. P. 108445.
8. Bhagwati P., et al. // Comput. Mater. Sci. 2023. V. 220. P. 112060.
9. Sharma S., Singh J.P. // Phys. Open. 2024. V. 19. P. 100215.
10. Shoeb M. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2024. V. 184. P. 111707.
11. Borisyuk P.V. et al. // Mater. Lett. 2021. V. 286. P. 129204.
12. Borisyuk P.V. et al. // Chem. Phys. 2016. V. 478. P. 2.

13. Pleskunov P. et al. // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 559. P. 149974.
14. Meng C. et al. // Energy. 2022. V. 239. P. 121884.
15. Yalcin R.A. et al. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2024. V. 312. P. 108797.
16. Бортко Д.В. и др. // Ядерн. физ. инжинир. 2023. Т. 14 (2). С. 194. [Bortko D.V. et al. // Phys. At. Nucl. 2022. V. 85 (12). P. 2115].
17. Singh V. et al. // J. Nanopart. Res. 2014. V. 16. P. 1.

Metal Nanoclusters Deposition Using Magnetron Sputtering

D. V. Bortko^{1, *}, K. M. Balakhnev¹, V. A. Shilov¹,
P. V. Borisyuk¹, O. S. Vasilyev¹, and Yu. Yu. Lebedinskii^{1, 2}

¹ National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

² Moscow Institute of Physics and Technology (State University), Dolgoprudny, Moscow obl., 141701 Russia

*e-mail: DVBortko@mephi.ru

Received August 8, 2024; revised August 8, 2024; accepted August 15, 2024

Abstract—In the present work several series of thin tantalum nanocluster films deposited on a quartz crystal were obtained, and their masses were measured using a quartz mass sensor. In each series the films had a characteristic particle size from 1.5 to 6.5 nm. The result of the mass measurement showed that the ratio of the deposited mass to the incident volume of clusters differs for different sizes. A physical model of the particle deposition process was also proposed and studied to explain the observed effect. According to the simulation results, it turned out that the focusing of particles practically does not change with size, and also is very weakly dependent on the initial velocity of the particles. It was concluded that the main reason for the above-described effect may be the difference in the adhesion coefficient of particles of different sizes. It has been proposed to test this assumption through additional experiments.

Keywords: nanoclusters deposition, thin metal nanocluster films, adhesion coefficient