

## МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПЛЁНКИ

PACS numbers: 68.35.Ct, 68.35.Gy, 68.35.Md, 68.35.Np, 68.37.Ps, 68.55.J-, 81.15.Gh

**АСМ-дослідження поверхні металічних конденсатів на  
монокристалічному кремнії та енергетичні параметри міжфазової  
взаємодії в системі «металічний конденсат–напівпровідник»**

Б. П. Коман, І. М. Ровецький, В. М. Юзевич\*

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
факультет електроніки,  
вул. Драгоманова, 50,  
79005 Львів, Україна*

*\*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України,  
вул. Наукова, 5,  
79601 Львів, Україна*

У роботі за результатами атомно-силової мікроскопії досліджено топологію поверхні та структуру конденсатів міді, алюмінію та хрому на підложжях монокристалічного кремнію площини (111) для характерних товщин  $d$ : 2,5, 10, 50, 100 нм. Виконано кластерну статистичну аналізу поверхні одержаних конденсатів з використанням алгоритму Хошена–Копельмана, визначено характерні геометричні параметри кластерних нанотворень. Для досліджуваних металів з використанням макроскопічного підходу, що базується на співвідношеннях нерівноважної термодинаміки та фізики поверхні, оцінено енергетичні параметри міжфазової взаємодії у системі «металічний конденсат–кремній»: енергію міжфазової взаємодії, міжфазовий натяг, енергію адгезійних зв'язків та роботу адгезії. Обґрунтовуються відмінності морфології металічних конденсатів на кремнії.

**Ключові слова:** конденсати, плівки, підложжя, морфологія, міжфазова взаємодія, енергетичні параметри.

Corresponding author: Bogdan Petrovich Koman  
E-mail: bogdan\_28@mail.ru

*Ivan Franko Lviv National University, 50 Drahomanov Str., 79005 Lviv, Ukraine  
\*G. Karpenko Physicomechanical Institute, N.A.S. of Ukraine, 5 Naukova Str., 79601  
Lviv, Ukraine*

B. P. Koman, I. M. Rovetskiy, and V. M. Yuzevych,  
AFM Study of Surface of the Metallic Condensates on the Monocrystalline Silicon and  
Energy Parameters of Interface Interactions in the 'Metallic Condensate–Semiconductor'  
System, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 37, No. 11: 1443–1460 (2015) (in Ukrainian).

В работе по результатам атомно-силовой микроскопии исследована топология поверхности и структура конденсатов меди, алюминия и хрома на подложках монокристаллического кремния плоскости (111) для характерных толщин  $d$ : 2,5, 10, 50, 100 нм. Выполнен кластерный статистический анализ поверхности полученных конденсатов с использованием алгоритма Хошена–Копельмана, определены характерные геометрические параметры кластерных нанобразований. Для исследованных металлов с использованием макроскопического подхода, базирующегося на соотношениях неравновесной термодинамики и физики поверхности, оценены энергетические параметры межфазного взаимодействия в системе «металлический конденсат–кремний»: энергия межфазного взаимодействия, межфазное натяжение, энергия адгезионных связей и работа адгезии. Обосновываются отличия морфологии металлических конденсатов на кремнии.

**Ключевые слова:** конденсаты, плёнки, подложка, морфология, межфазовое взаимодействие, энергетические параметры.

In this paper, the results of atomic force microscopy are used to investigate the surface topology and structure of condensates of copper, aluminium, and chromium on the (111) plane of monocrystalline silicon substrates with the characteristic thicknesses  $d$ : 2.5, 10, 50, and 100 nm. A cluster statistical analysis of obtained condensates' surface is performed by means of the Hoshen–Kopelman algorithm; the character geometric parameters of cluster nanoformations are determined. For studied metals, the energy parameters of interphase interactions in the 'metallic condensate–silicon' system, such as energy of interface interaction, interfacial tension, adhesive bond energy and the work of adhesion, are estimated using macroscopic approach based on the relations of the surface non-equilibrium thermodynamics and physics. Differences in the morphology of metallic condensates on silicon are substantiated.

**Key words:** condensates, films, substrate, morphology, interphase interactions, energy parameters.

*(Отримано 15 липня 2015 р.)*

## 1. ВСТУП

Сучасний стан розвитку нанотехнологій значною мірою визначається матеріялами, сформованими вакуумною конденсацією. Відомі сьогодні способи одержання таких плівкових матеріалів ґрунтуються на механізмі інтенсивної дисипації енергії високоенергетичного потоку конденсованих атомів. Тому сильна нерівноважність процесу визначатиме нанорозмірний структурний стан у таких конденсатах, формування внутрішніх напружень, їх рівень та подальші релаксаційні процеси. Особливістю таких структур є еволюція фазових утворень у ході напорошення, що, загалом, супроводжується зміною як поверхневої енергії системи «підкладка–конденсат», так і енергії в об'ємі самого конденсату, та, як наслі-

док, зміною їх основних структурно-чутливих параметрів.

Відмінність в енергетичних параметрах міжфазової взаємодії конденсованих металів повинна супроводжуватися різними умовами розтікання металічної рідкої фази на поверхні твердотільної підкладки та кількісно відмінними адгезійними властивостями, і, як наслідок, призводити до різної структури та морфології поверхні осаджуваних плівок.

Тому метою роботи було дослідження особливостей структури та морфології металічних конденсатів на однотипній підкладці монокристалічного кремнію кристалографічної площини (111) та кількісна оцінка енергетичних параметрів міжфазової взаємодії в системах «рідка фаза (метал)–підкладка кремнію» та «тверда фаза (метал)–підкладка кремнію».

## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Металічні плівки осаджували на непідігрівній поверхні (111) монокристалічного кремнію методом термічного осадження з використанням резистивних нагрівників на установці ВУП-5А при вакуумі не гірше  $10^{-5}$  Па.

Плівки на підкладках монокристалічного кремнію досліджували методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) на обладнанні Solver P47PRO (NT-MDT, Russia) у контактному та напівконтактному режимах. Використовували серійні кремнійові зонди NSG-11 з номінальним радіусом заокруглення вістря 10 нм. Роздільна здатність за висотою становила 1 Å. Для аналізу структурних особливостей використовували результати досліджень морфології поверхні, профіль, геометричні розміри нанокристалів та інші параметри, розрахунки яких передбачено стандартними програмами NT-MDT.

## 2. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

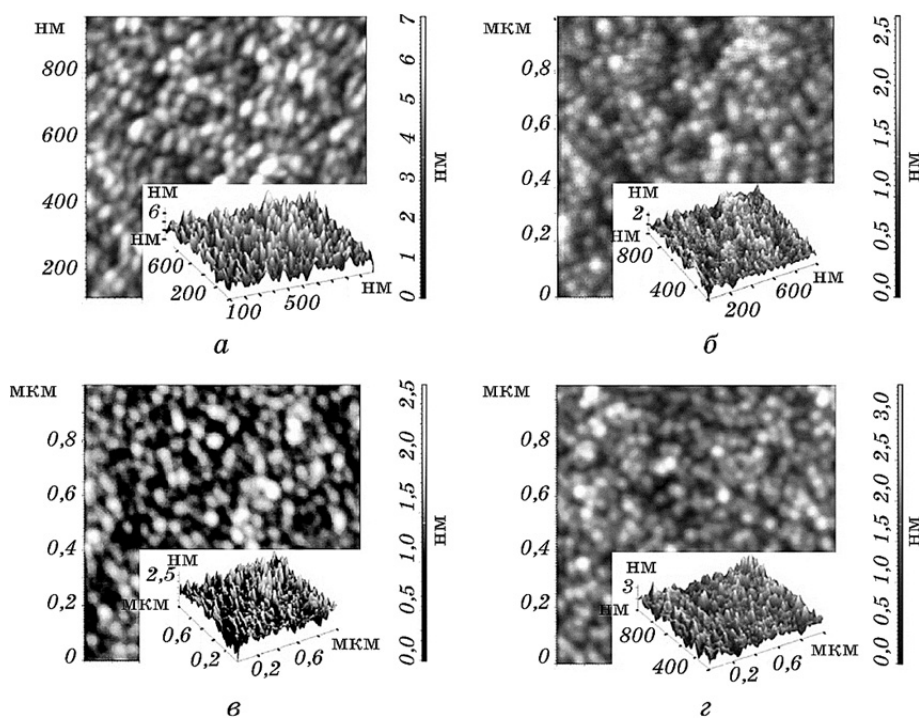
Для встановлення структурних особливостей одержані за описаних умов металічні плівки Cu, Cr, Al на підкладках монокристалічного кремнію досліджували методами АСМ.

На рисунках 1 і 2 наведено 3D- і 2D-АСМ-зображення поверхні конденсатів Cu, Cr на підкладках монокристалічного кремнію для характерних товщин  $d = 2,5, 10, 50, 100$  нм, осаджених за швидкості у 0,8 нм/с.

З'ясовано, що на перших етапах осадження конденсатів Cu протікають процеси, які включають нуклеацію (зародження) нової фази у вигляді стовпчастих пірамідальних наноутворень діаметром 20–40 нм та 10–15 нм висотою (рис. 1). Профілі висот усіх плівок демонструють значну стохастичну нерівномірність з відсутністю пев-

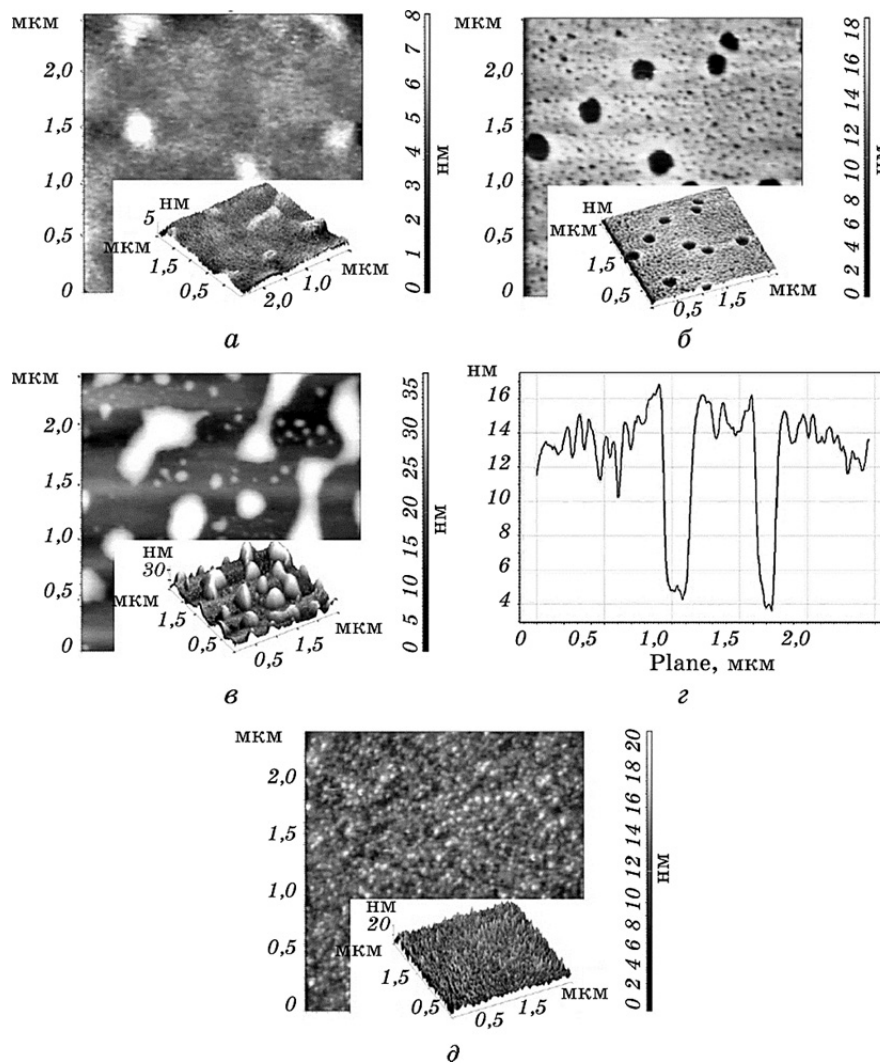
ної закономірності зі зростанням товщини. Встановлено, що сформовані плівки Al не відрізняються суттєво за морфологією від описаних, а лише за геометричними розмірами стовпчастих утворень.

Суттєво відмінна морфологія притаманна плівкам хрому (рис. 2). За мінімальної товщини спостерігаються хаотично розміщені наноб'єкти з геометрією, близькою до пірамідальної, на відстані один від іншого в середньому 2–3 нм та близько 4 нм в основі. Однак найекзотичнішим явищем є наявність нанопористої структури для товщини  $d_2 = 50$  нм (рис. 2, б) з притаманною глибиною нанопор від 1 до 4 мкм, чітко виділяються й більші пори з майже циліндричною формою (рис. 2, з). Останні в глибині сягають майже підкладки і мають діаметр у своїй основі близько 4 нм та розміщені одна від іншої на відстані приблизно 2 нм. Зі зростанням товщини плівки ( $d_3$ ) така особливість зникає, натомість формується серія стовпчастих пірамідальних нанотворень з характерними розмірами, як на рис. 2, в. Подальше зростання товщини плівки до величини  $d_4$  супроводжується зменшенням гранулярності та зростанням стохас-



**Рис. 1.** АСМ 2D- і 3D-зображення плівок міді на кремнії з товщинами:  $d_1 = 25$  нм (а),  $d_2 = 50$  нм (б),  $d_3 = 100$  нм (в),  $d_4 = 200$  нм (г) ( $\omega = 0,8$  нм/с).

**Fig. 1.** AFM 2D- and 3D-images of copper films on silicon with thicknesses:  $d_1 = 25$  nm (a),  $d_2 = 50$  nm (б),  $d_3 = 100$  nm (в),  $d_4 = 200$  nm (г) ( $\omega = 0.8$  nm/s).



**Рис. 2.** АСМ 2D- і 3D-зображення плівок хрому на кремнії з товщинами:  $d_1 = 25$  нм (а),  $d_2 = 50$  нм (б, в),  $d_3 = 100$  нм (г),  $d_4 = 200$  нм (д) ( $\omega = 0,8$  нм/с).

**Fig. 2.** AFM 2D- and 3D-images of chromium films on silicon with thicknesses:  $d_1 = 25$  nm (a),  $d_2 = 50$  nm (б, в),  $d_3 = 100$  nm (г),  $d_4 = 200$  nm (д) ( $\omega = 0.8$  nm/s).

тичності рельєфу плівки.

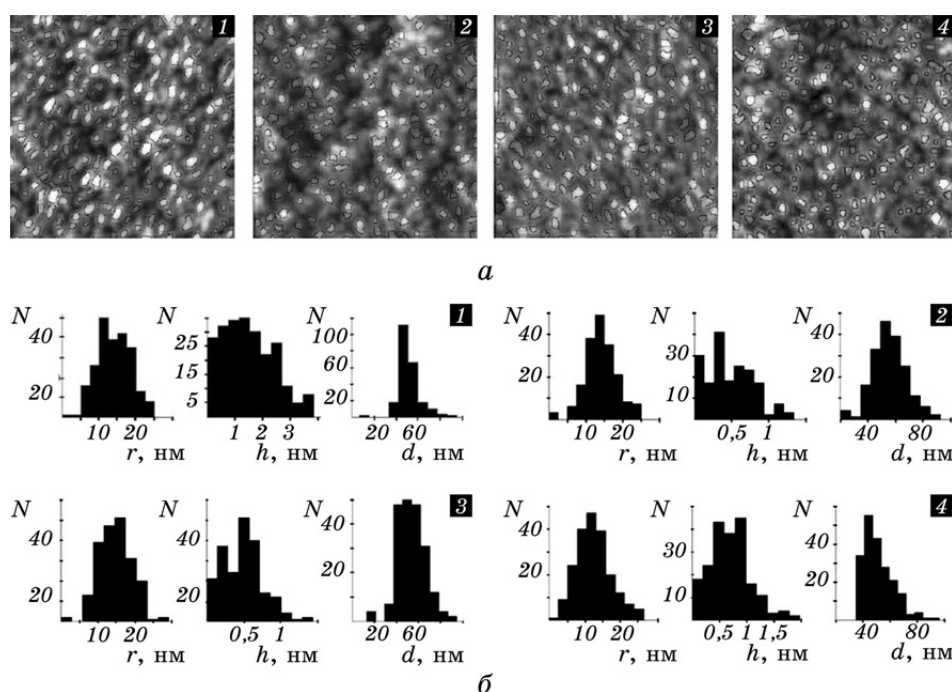
Отже, рельєф поверхні всіх плівок відзначається стохастичною топографією та ієрархією гранулярності і свідчить про те, що для всіх аналізованих металів найімовірнішим механізмом формування конденсатів є механізм Фольмера–Вебера.

З метою одержання більш повної інформації про особливості

конденсації осаджуваних металів на монокристалічній підкладці кремнію виконано статистичне оброблення кластерних зображень. Останні одержували методом умовного горизонтального зрізу плівки на певній висоті (рис. 3, 4). Опрацювання цифрових мікроскопічних зображень виконано за допомогою прикладної програми, написаної мовою Matlab, яка використовує алгоритм вододілу для сегментації цифрових зображень.

Числове оброблення даних по кластерах виконано з використанням алгоритму Хошена–Копельмана [1]. Внаслідок його виконання одержано матрицю такого ж розміру, як і вихідне зображення: в ній елементи, які не відповідають кластерам, є нульовими. Кожному окремому кластеру відповідає область, в якій всі елементи матриці однакові та рівні порядкового номера кластера.

Відстань до найближчого сусіда (ВНС) вимірювали як найменшу



**Рис. 3.** Загальний вигляд нанотворень на поверхнях плівки міді з товщинами: 1 — 25 нм, 2 — 50 нм, 3 — 100 нм, 4 — 200 нм (а); б — гістограми статистичного розподілу наноструктур за радіусами ( $r$ ), висотами ( $h$ ) та відстані між ними ( $d$ ).

**Fig. 3.** General view of nanoformations on the surfaces of copper film with thicknesses: 1—25 nm, 2—50 nm, 3—100 nm, 4—200 nm (a); the histograms with statistical distributions of nanostructures on radius ( $r$ ), height ( $h$ ), and distance between them ( $d$ ) (b).

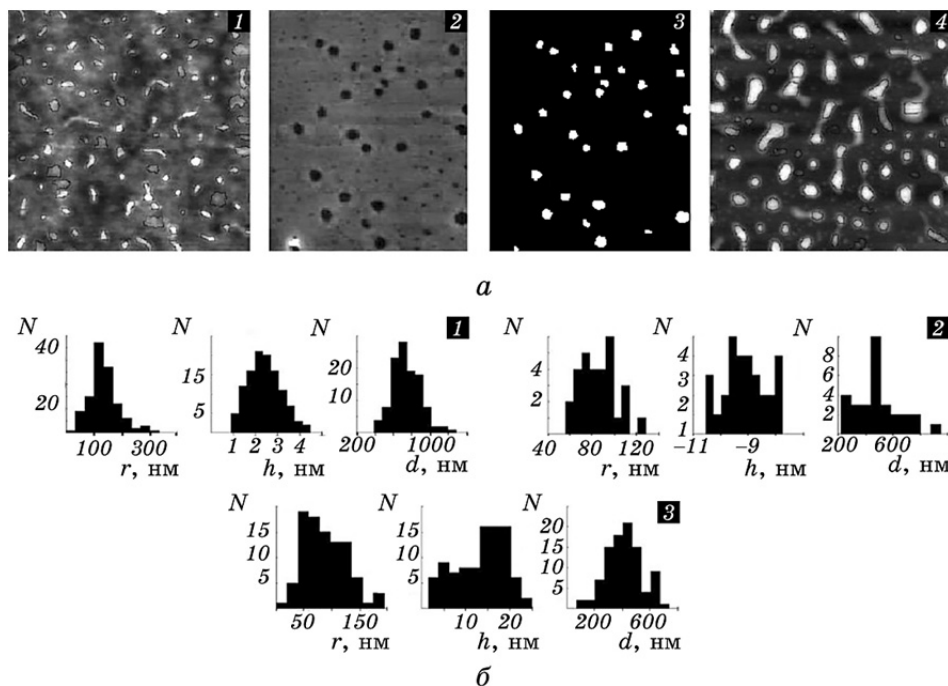
відстань від центра поточного кластера до центра іншого кластера, а координати центра кластера розраховували за формулами:

$$x_c = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i, \quad y_c = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i,$$

де підсумовування здійснено за всіма пікселями, які складають кластер,  $N$  — кількість пікселів у кластері,  $x_i, y_i$  — координати пікселя в кластері.

Результати такого оброблення для всіх досліджуваних плівок наведено у вигляді гістограм (див. рис. 3, 4) та в зведеній таблиці статистичного оброблення параметрів наноутворень (табл. 1).

Кількісне порівняння статистичного оброблення різних металічних плівок дає підставу зробити певні висновки. Виконаємо, зок-



**Рис. 4.** Загальний вигляд наноутворень на поверхнях плівок хрому з товщинами: 1 — 25 нм, 2 — 50 нм, 3 — 100 нм (а); б — гістограми статистичного розподілу наноструктур за радіусами ( $r$ ), висотами ( $h$ ) та відстані між ними ( $d$ ).

**Fig. 4.** General view of nanoformations on the chromium films surfaces with thicknesses: 1—25 nm, 2—50 nm, 3—100 nm (a); the histograms with statistical distributions of nanostructures on radius ( $r$ ), height ( $h$ ) and distance between them ( $d$ ) (b).

рема, таке порівняння за першим параметром — радіусом кластерів. Як випливає з гістограм (рис. 3), радіус наноутворень у плівках міді знаходиться в діапазоні 5–25 нм, причому змінюється неперервно зі зміною товщини плівки. Розподіл кількості ( $N$ ) кластерів за їхнім радіусом зазнає деяких змін лише для плівок з товщинами  $d_3$  і  $d_4$  в діапазоні радіусів 15–25 нм. Середній радіус кластерів змінюється залежно від товщини плівки не сильно і набуває найменшого значення за максимальної товщини плівки (зразок 4). Максимального значення (4 нм) середній радіус досягає в зразку 1 за мінімальної товщини плівки ( $d_1$ ). Конденсати Al за малих товщин ( $d_2$ ) мають також розкид за радіусом кластерів до 25 нм, однак при значно більших величинах самого радіуса. Зі збільшенням товщини плівки радіус кластерів спочатку зростає до 60 нм ( $d_3$ ), а потім дещо зменшується ( $d_4$ ). Суттєвою також є відмінність у кількості ( $N$ ) виявлених наноутворень. Середній радіус кластера в плівках досліджуваних товщин змінюється в межах 12–30 нм, що значно відрізняє їх за цим параметром від плівок Cu. Максимальна висота кластерів залежно від товщини лежить у широкому інтервалі 2,4–15 нм і досягає найбільшого значення для великих товщин. Значною відмінністю за радіусом кластерів вирізняються гістограми для плівок Cr. Насамперед діапазон їхніх радіусів є значно більшим, ніж у плівках Cu та Al та досягає для  $d_1$  — 0–350 нм,  $d_2$  — 58–130 нм,  $d_3$  — 0–200 нм. У кількісному співвідношенні радіусів переважної величини є також істотні відмінності. Наприклад, для  $r = 120$  нм зразок 1 має відтворюваність  $N = 38$ , зразок 2 —  $N = 1$ , зразок 3 —  $N = 5$ . Середній радіус кластерів набуває найбільшого значення (135 нм) в плівках мінімальної товщини. Максимальна висота такого наноутворення сягає 25 нм і формується, на відміну від плівок міді, в товстіших структурах ( $d_3$ ). Ці дані засвідчують значну мікроморфологічну відмінність плівок Cr у порівнянні з Cu та Al, що підтверджується 3D-діаграмами та відповідними профілограмами цих зразків.

З гістограм розподілів за висотою бачимо, що плівки міді за мінімальної товщини мають значний діапазон розкиду наноутворень щодо цього параметра 0–4 нм, однак з наростанням товщини плівки цей розкид зменшується 1,5–2 нм. При цьому число окремих «викидів» може бути достатньо великим ( $N = 50$ ). У плівках Al висота нанокластерів змінюється в інших межах 0–2,5 нм, однак у зразках з більшою товщиною висота кластерів може досягати 15 нм. Частота появи певної висоти кластера суттєво залежить від товщини плівки. Плівки Cr і за цим параметром є суттєво відмінними від описаних аналогічних об'єктів Cu та Al, хоча за статистичним розподілом  $h$  вони значною мірою подібні до плівок Al. Аномальною властивістю є наявність «від'ємних нанокластерів», відображених на зразку 2, причому глибина таких нанопор лежить в інтервалі



7,8–10,5 нм. Зі збільшенням товщини ( $d_3$ ) «від’ємні нанокластери» зникають і виникають звичайні наноб’єкти з радіусом 1–25 нм.

Статистичні дослідження середньої відстані між досліджуваними кластерами засвідчують, що у плівках Cu ця відстань з найбільшою імовірністю може сягати величини 40–60 нм, проте найбільше диференційована в плівках мінімальної товщини ( $d_1$ ). Найбільший розкид цього параметра спостерігаємо за товщини плівки  $d_2$ , він лежить у межах 20–90 нм. Загалом зі зміною товщини в цих межах середнє значення цього параметра змінюється незначним чином — 51–56 нм. У плівках Al цей параметр має ще більший статистичний розкид і може набувати більшого значення, ніж у плівках Cu (до 170 нм, зразок 3), проте його середнє значення співмірне з попереднім значенням і лежить у межах 52–90 нм. Плівки Cr демонструють значний розкид значень середньої відстані між нанокластерами та відрізняються від попередніх (Cu, Al) тим, що цей параметр може сягати значно більшого значення — до 1300 нм (зразок 1). Середнє значення відстані між найближчими кластерами в межах досліджуваних товщин суттєво зростає — 496–747 нм.

Детальніші статистичні дані щодо досліджуваних плівок наведено

**ТАБЛИЦЯ 1.** Числові параметри наноструктур у металічних плівках на кремнії за результатами статистичного оброблення:  $n$  — кількість кластерів,  $r_{\max}$  — максимальний радіус кластера,  $r_c$  — середній радіус кластера,  $h_{\max}$  — максимальна висота кластера,  $h_c$  — середня висота кластера, СВНС — середня відстань до найближчого сусіда та шерсткість.

**TABLE 1.** Numerical parameters for nanostructures in metal films on silicon, which are based on the results of statistical processing:  $n$ —the number of clusters,  $r_{\max}$ —the maximum radius of the cluster,  $r_c$ —average radius of the cluster,  $h_{\max}$ —maximum height of the cluster,  $h_c$ —the average height of the cluster, ADNN—average distance to the nearest neighbour, and roughness.

Статистичні параметри Тип плівки, номер зразка	$n$	$r_{\max}$ , нм	$r_c$ , нм	$h_{\max}$ , нм	$h_c$ , нм	СВНС, нм	Шерсткість
Мідь, 1	231	25	14	4,0	1,5	51	1,0
Мідь, 2	183	25	14	1,4	0,5	56	0,3
Мідь, 3	206	29	15	1,4	0,5	54	0,3
Мідь, 4	204	26	12	2,0	0,7	52	0,4
Алюміній, 2	$1,9 \cdot 10^{10}$	24	12	2,4	1,0	52	0,5
Алюміній, 3	$0,7 \cdot 10^{10}$	62	30	15,0	3,0	90	2,2
Алюміній, 4	$1,1 \cdot 10^{10}$	54	20	15,0	4,4	73	3,1
Хром, 1	$1,0 \cdot 10^8$	338	135	4,5	2,5	747	1,0
Хром, 2	$1,5 \cdot 10^8$	129	87	11,0	9,0	496	2,0
Хром, 3	$3,7 \cdot 10^8$	196	90	25,0	13,5	409	5,5

в табл. 1. Аномально висока шерсткість спостерігається в плівках Cr — 5,5 нм, в плівках Si ця величина становить всього 0,3–0,4 мкм.

Отже, загалом морфологія досліджуваних плівок на підкладці кремнію визначатиметься особливостями міжфазової взаємодії в системі «конденсат–підкладка» та кінетикою процесів термалізації плівкотвірних частинок, зокрема відмінностями кінетики дисипації енергії молекулярного пучка конкретного металу за його переходу з різко нерівноважного стану на підкладці в певний метастабільний плівковий. Процеси міжфазової взаємодії кількісно характеризуються енергетичними та адгезійними параметрами: міжфазовою енергією  $\gamma_m$ , міжфазовим натягом  $\sigma_m$ , роботою адгезії  $A_{ad}$ , та енергією адгезійних зв'язків  $\gamma_{ad}$  у системі «метал–кремній». Тому досліджувані системи доцільно проаналізувати саме з цієї позиції.

### 3. МЕТОДИКА РОЗРАХУНКІВ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ МІЖФАЗОВОЇ ВЗАЄМОДІЇ

З цією метою використаємо макроскопічний підхід, в основі якого лежать співвідношення нерівноважної термодинаміки та фізики поверхні твердого тіла. Розглянемо систему рівнянь та крайових умов для опису змін енергетичних параметрів ( $\sigma_h, \gamma$ ), які характеризують термодинамічний стан системи контактних тіл [2, 3].

Співвідношення для термодинамічної моделі поверхневого шару в області металу ( $x > 0$ ) (квазістатична ситуація) можуть бути представлені в Декартових координатах  $x, y, z$  (вісь  $x$  перпендикулярна до поверхні поділу) у вигляді [2, 3]:

$$\text{Div} \hat{\sigma} + \rho \omega \mathbf{E} = \mathbf{0}, \quad \Delta \varphi = \rho C_\varphi \varphi / \varepsilon_0, \quad (1)$$

$$\varphi = -\Phi_0, \quad \varphi + \psi = \text{const}, \quad \sigma_x = -\frac{\varepsilon_0}{2} \left( \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right)^2 \quad \text{при } x = 0, \quad (2)$$

$$\sigma_{ij} = \left( (K - 2G/3)e - \alpha_i K \Delta T - K(\beta \varphi + \beta_c c) \right) \delta_{ij} + 2G e_{ij}, \quad (3)$$

$$\omega_V = \rho \omega = \rho C_\varphi (\varphi - \gamma_i \Delta T) + \beta K e - \rho \eta_c c, \quad (4)$$

$$\mu_c = d_c c + d_i \Delta T + \beta_c K e / \rho - \eta_c \varphi, \quad \Delta T = T - T_0, \quad (5)$$

$$\sigma_h = \int_0^h \sigma_y dx, \quad \sigma_y = \sigma_z, \quad \gamma = \gamma_e + \xi \gamma_d, \quad (6)$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial k} = \frac{\partial (\gamma_e + \xi \gamma_d)}{\partial k} = 0, \quad k = \sqrt{\rho C_\varphi / \varepsilon_0}, \quad (7)$$

$$\sigma_y + p = 0 \quad (\text{для } x = h) \quad (p = 100 \text{ кПа} \text{ — атмосферний тиск}). \quad (8)$$

Тут  $\gamma$ ,  $\sigma_h$  — відповідно поверхнева енергія (ПЕ) і поверхневий натяг у випадку контактування металу з інертним газовим середовищем (повітрям), тиск в якому  $p = 100$  кПа,  $\gamma_e = \int_0^h w_e dx$  — електрична складова поверхневої енергії  $\gamma$ ,  $\gamma_d = \int_0^h w_d dx$  — механічна складова ПЕ,  $w_e = \frac{\varepsilon_0}{2} \left( \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right)^2$  і  $w_d = \frac{\sigma_x (\sigma_x - 4\nu\sigma_y)}{2E} + \frac{(1-\nu)\sigma_y^2}{E}$  — густини електричної та механічної складових ПЕ,  $h$  — ефективна товщина поверхневого шару,  $\sigma_{ij}$   $e_{ij}$  — компоненти тензорів механічних напружень  $\hat{\sigma}$  і деформацій  $\hat{e}$  ( $i, j = 1, 2, 3$ ) відповідно,  $\sigma_{11} = \sigma_{xx} \equiv \sigma_x$ ,  $\sigma_{22} = \sigma_{yy} \equiv \sigma_y$ ,  $\mu_c$ ,  $c$  — хемічний потенціал і концентрація домішки,  $\delta_{ij}$  — Кронекерові символи,  $e$  — перший інваріант тензора деформацій,  $\rho$  — питома густина матеріалу,  $\omega_v$ ,  $\omega$  — об'ємна і масова густини електричного заряду відповідно,  $\varphi = \Phi - \Phi_0$  — відхил модифікованого хемічного потенціалу  $\Phi$  електричних зарядів від його рівноважного значення  $\Phi_0$  в об'ємі тіла на відстані  $x > 30$  нм від поверхні ( $\Phi = M_e/z_e$ ,  $M_e$  — хемічний потенціал електрона провідності металу,  $z_e$  — електричний заряд одиниці маси електронів провідності ( $[M_e] = \text{Дж/кг}$ ,  $[z_e] = \text{Кл/кг}$ ,  $[\Phi] = \text{В}$ )),  $\Psi$  — скалярний потенціал напруженості електричного поля ( $[\Psi] = \text{В}$ ),  $\psi = \Psi - \Psi_0$  — відхил потенціалу  $\Psi$  від його рівноважного значення  $\Psi_0$ ,  $\mathbf{E} = \nabla\Psi = \text{grad}\Psi$  — напруженість електричного поля,  $\Delta T = T - T_0$  — зміна температури,  $K$ ,  $G$  — модулі об'ємного стиску та зсуву,  $E$  і  $\nu$  — модуль Юнга і Пуассонів коефіцієнт,  $C_\varphi$  — питома електроємність,  $k$  — величина, обернена до відстані, на якій об'ємний заряд у поверхневому шарі змінюється в  $e$  разів,  $\beta$  — електрострикційний коефіцієнт об'ємного розширення,  $\xi$  — коефіцієнт (безрозмірний), який характеризує зміну поверхневої енергії  $\gamma$  при зміні її механічної складової  $\gamma_d$ , якщо одночасно електрична складова  $\gamma_e$  залишається незмінною ( $(\partial\gamma/\partial\gamma_d)|_{\gamma_e=\text{const}} = \xi$ ),  $\alpha_t$ ,  $\beta_c$ ,  $\gamma_t$ ,  $\eta_c$ ,  $d_c$ ,  $d_t$  — фізичні характеристики матеріалу (металу), які входять у рівняння стану (4), (5) і в (6) [3].

Для більш адекватної відповідності моделю (1)–(8) сучасним фізичним уявленням, врахуємо зміщення  $Z_b$  подвійного електричного шару щодо межі твердого тіла, використовуючи відоме рівняння [4]:

$$Z_b = \frac{3}{4k_F} \left( \frac{\pi}{2} + \left( \frac{5E_v}{3E_F} - 1 \right) \arcsin \sqrt{\frac{3E_F}{3E_F + 5E_v}} - \sqrt{\frac{5E_v}{3E_F}} \right); \quad (9)$$

$E_F$  — енергія Фермі,  $E_v$  — робота виходу електрона провідності з

металу,  $k_F$  — хвильовий вектор Фермі.

Якщо в рівняннях (6)–(8) (при врахуванні (1)–(5), (9)) задати  $\gamma$  і  $\sigma_h$  (ПЕ і натяг), то одержуємо систему 4-х рівнянь імітаційного моделювання для визначення фізичних  $\xi$ ,  $k$ ,  $\beta$  і геометричної  $h$  характеристик поверхневого шару для металу, який знаходиться в інертному газовому середовищі (повітрі) при тиску  $p = 100$  кПа. Використовуючи одержані значення  $k$ , знаходимо  $C_\varphi$  і  $\Phi_0$  за допомогою співвідношень (7), (9) [4]:

$$C_\varphi = \frac{\varepsilon_0 k^2}{\rho}, \quad \Phi_0 = \frac{q_0 W_e}{2\varepsilon_0 k^2} (2 - \exp(-kZ_b)), \quad (10)$$

де  $W_e$  — об'ємна густина електронів провідності металу далеко від поверхні (на відстані більше 30 нм) ( $[W_e] = 1/\text{м}^3$ ).

Значення поверхневого натягу  $\sigma_h$  визначають експериментально, і для більшості металів їх наведено в роботі [5]. Значення поверхневої енергії  $\gamma$  металів визначають експериментально та теоретично. Серед теоретичних робіт слід відмітити часткові результати, одержані для низки металів з використанням методу функціоналу густини [6–8]. Добру узгодженість з експериментом дає емпірична формула для  $\gamma$  в [9]:

$$\gamma = a_R E_v / R^2 - a_C, \quad (11)$$

де  $R$  — атомний радіус,  $a_R$ ,  $a_C$  — емпіричні константи ( $a_R = 7128$ ,  $a_C = 110$  Дж/м<sup>2</sup>). Зокрема, для металів  $a_R = 0,2755$ ,  $a_C = 14,11$  Дж/м<sup>2</sup> та напівпровідників  $a_R = -0,01334$ ,  $a_C = -2,1778$  Дж/м<sup>2</sup>.

Поверхневий натяг  $\sigma_h$  і поверхнева енергія  $\gamma$  зв'язані Херрінг-овим співвідношенням [10]:

$$\sigma_h = K_R (\gamma + \Xi (\partial\gamma/\partial\Xi)_T). \quad (12)$$

Тут введено  $K_R$  — множник для узгодження розмірності ( $[K_R] = Nm^2/(mJ)$ ), оскільки  $[\sigma_h] = N/m$ ,  $[\gamma] = J/m^2$ ,  $\Xi$  — площа поверхні тіла,  $(\partial\gamma/\partial\Xi)_T$  — характеризує зміну поверхневої енергії в ході деформації поверхневого шару при постійній температурі  $T$ .

Виходячи з моделю, в якому міжфазовий шар складається з двох частин, міжфазову енергію  $\gamma_m$  і міжфазовий натяг  $\sigma_m$  на межі поділу підкладка–метал визначимо за допомогою співвідношень [2]:

$$\sigma_m = \int_{-H}^H \sigma_y dx, \quad \sigma_y = \sigma_z, \quad (13)$$

$$\gamma_m = \gamma_e + \xi_m \gamma_d, \quad \gamma_e = \int_{-H}^H w_e dx, \quad \gamma_d = \int_{-H}^H w_d dx. \quad (14)$$

Тут  $\xi_m$  — фізична характеристика міжфазового шару (безрозмірна) ( $(\partial\gamma_m/\partial\gamma_d)|_{\gamma_e=\text{const}} = \xi_m$ ),  $2H$  — його ефективна товщина,  $\gamma_e, \gamma_d$  — електрична і механічна складові міжфазової енергії  $\gamma_m$  аналогічно (6).

Умову рівноваги міжфазового шару запишемо, за аналогією до умови рівноваги поверхневого шару [6, 7], у вигляді [2]:

$$\frac{\partial\gamma_m}{\partial k} = \frac{\partial(\gamma_e + \xi_m\gamma_d)}{\partial k} = 0. \quad (15)$$

**Крайові співвідношення.** Сформулюємо крайові умови для межі поділу середовищ «метал–напівпровідник» (при  $x=0$ ), що відповідають подвійному електричному шару, сформованому з боку металу вільними електронами провідності та з боку напівпровідника — зв'язаними електричними зарядами відповідно [2, 11]:

$$\begin{aligned} \varphi_+ &= -\Phi_0, z_- = -Z_e, j_x^+ = j_{xe}^-, \sigma_y^+ = \sigma_y^-, \sigma_x^+ = \sigma_x^-, \\ \Psi^+ &= \Psi^-, \mathbf{u}^+ = \mathbf{u}^-, E_\tau^+ = E_\tau^-, D_x^+ - D_x^- = \Omega, \end{aligned} \quad (16)$$

де  $\sigma_x^\pm, \sigma_y^\pm = \sigma_z^\pm$  — нормальні та латеральні механічні напруження на поверхні поділу середовищ відповідно,  $\mathbf{u}^\pm$  — переміщення,  $E_x^\pm$  — дотична складова напруженості електричного поля,  $D_x^\pm, P_x^\pm$  — складові векторів індукції електричного поля та поляризації, які направлені за нормаллю (за віссю  $x$ ) до межі поділу середовищ ( $x=0$ ),  $\Omega$  — густина поверхневих (надлишкових, некомпенсованих) зарядів, створених вільними електронами. Якщо поверхня металу не заряджена зовні, то  $\Omega = 0$ .

Роботу адгезії  $A_{\text{ad}}$  та енергію адгезійних зв'язків  $\gamma_{\text{ad}}$  визначимо на основі відомих співвідношень [2]:

$$A_{\text{ad}} = \sigma_h + \sigma_{ph} - \sigma_m, \gamma_{\text{ad}} = \gamma + \gamma_p - \gamma_m, \quad (17)$$

де  $\sigma_{ph}, \gamma_p$  — поверхневі натяги й енергія напівпровідника (кремнію, германію), що контактує з інертним газовим середовищем (повітрям).

#### 4. РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКІВ

Для чисельних розрахунків енергетичних параметрів міжфазового шару контактних систем використовували значення фізичних констант елементів (модуля Юнга  $E$ , Пуассонова коефіцієнта  $\nu$ , поверхневих натягів  $\sigma_h$  та енергії  $\gamma$ , концентрації вільних електронів у металі або частинок зв'язаних зарядів  $q$ ) наведені в [12–16]:

$$E_- = 154 \text{ ГПа}, \nu_- = 0,34, q_- = 8,38 \cdot 10^{28} \text{ 1/м}^3, \sigma_{h-} = 2,16 \text{ Н/м}, \gamma_- = 1,85 \text{ Дж/м}^2 \text{ (Cu)};$$

$E_- = 83$  ГПа,  $\nu_- = 0,41$ ,  $q_- = 5,837 \cdot 10^{28}$  1/м<sup>3</sup>,  $\sigma_{h-} = 1,86$  Н/м,  $\gamma_- = 1,43$  Дж/м<sup>2</sup> (Au);  
 $E_- = 70$  ГПа,  $\nu_- = 0,34$ ,  $q_- = 5,797 \cdot 10^{28}$  1/м<sup>3</sup>,  $\sigma_{h-} = 1,39$  Н/м,  $\gamma_- = 1,276$  Дж/м<sup>2</sup> (Al);  
 $E_- = 279$  ГПа,  $\nu_- = 0,21$ ,  $q_- = 8,327 \cdot 10^{28}$  1/м<sup>3</sup>,  $\sigma_{h-} = 2,787$  Н/м,  $\gamma_- = 2,47$  Дж/м<sup>2</sup> (Cr);  
 $E_- = 138$  ГПа,  $\nu_- = 0,27$ ,  $q_- = 5,0 \cdot 10^{28}$  1/м<sup>3</sup>,  $\sigma_{h-} = 1,829$  Н/м,  $\gamma_- = 1,623$  Дж/м<sup>2</sup> (Si).

Вважаємо контакт у структурі «метал–напівпровідник» ідеальним. Результати розрахунків для досліджуваних систем представлено в табл. 2.

Одержані результати містять кількісну інформацію щодо особливостей міжфазових та адгезійних взаємодій в системі «напівпровідник–метал (Cr, Cu, Au, Al)». Характерним параметром для наведених систем на основі кремнію є значення різниці електронегативностей взаємодійних матеріалів, що не перевищує 0,4. Останнє, згідно з Полінгівим критерієм [17], забезпечує формування в системі «метал–напівпровідник» хемічного зв'язку з домінуванням ковалентної складової близько 90%. Відмінність у значеннях енергетичних параметрів міжфазової взаємодії осаджуваних металів свідчить про різні адгезійні здатності таких систем. Тому саме цей фактор в основному визначатиме відмінності в морфології осаду-

**ТАБЛИЦЯ 2.** Термодинамічні параметри взаємодії в системі «металічний конденсат–монокристалічна напівпровідникова підкладка (Si, Ge)» ( $\Delta X$  — різниця електронегативностей,  $\gamma_m$  — міжфазова енергія,  $\sigma_m$  — міжфазовий натяг,  $A_{ad.}$  — робота адгезії,  $\gamma_{ad.}$  — енергія адгезійних зв'язків,  $Q_m$  — міжфазовий заряд).

**TABLE 2.** The thermodynamical parameters of interaction in the 'metallic condensate—monocrystalline semiconductor substrate (Si, Ge)' system ( $\Delta X$ —difference of electronegativities,  $\gamma_m$ —interfacial energy,  $\sigma_m$ —interfacial tension,  $A_{ad.}$ —work of adhesion,  $\gamma_{ad.}$ —energy of adhesive bonds,  $Q_m$ —interfacial charge).

Система	$\Delta X$	$\gamma_m$ , Дж/м <sup>2</sup>	$\sigma_m$ , Н/м	$A_{ad.}$ , Н/м	$\gamma_{ad.}$ , Дж/м <sup>2</sup>	$Z_{ad.} = \frac{A_{ad.}}{\gamma_{ad.}}$	$Q_m$ , Кл/м <sup>2</sup>
Si–Cr (тв.)	0,34	0,31	0,75	3,09	2,72	1,13	0,126
Si–Cr (р.)	0,34	0,20	0,52	2,10	1,92	1,09	–
Si–Cu (тв.)	0,14	0,27	0,61	2,88	2,90	0,99	0,123
Si–Cu (р.)	0,14	0,18	0,41	1,88	1,90	0,99	–
Si–Au (тв.)	0,38	0,12	0,37	2,84	2,24	1,27	0,093
Si–Au (р.)	0,38	0,76	0,25	1,92	1,82	1,05	–
Si–Al (тв.)	0,33	0,08	0,10	2,24	2,15	1,08	0,099
Si–Al (р.)	0,33	0,05	0,07	1,62	1,70	0,95	–

ваних металічних конденсатів на фоні самоорганізовної дії підкладки Si, що й спостерігається за результатами АСМ-мікроскопії (рис. 1–2). Визначальним фактором, як свідчать дані табл. 2, є стрибок параметрів міжфазової взаємодії  $\gamma_m$ ,  $\sigma_m$ ,  $A_{ad}$  і  $\gamma_{ad}$  для фазового переходу першого роду, зокрема, в нашому випадку: розтоп Cu–підкладка (Si)  $\rightarrow$  тв. ф. (Cu)–підкладка (Si). Такий стрибок наявний для всіх конденсованих металів і свідчить про зміну альтернативного механізму міжфазової взаємодії в динамічному переході системи «конденсат–підкладка» при переході нанодисперсної рідиннофазової системи до острівцевої.

Для порівняння розглянемо енергетичні та адгезійні параметри систем на основі Ge, близького за фізичними властивостями до Si, який має більшу електронегативність ( $X_{Ge} = 2,01$ ). Останній чинник задає для обраних металів значення різниці електронегативностей  $\Delta X_{Ge-Me} > 0,4$  (крім Cu), що забезпечує домінування в міжфазовому шарі контактних систем йонно-ковалентного типу зв'язку. В таблиці 2 наведено термодинамічні та адгезійні параметри досліджуваних систем на основі Ge. З цих результатів випливає, що такі системи не мають суттєвих відмінностей в поведінці параметрів, в порівнянні з аналогічними параметрами для систем «Si–Me», хоча має місце відмінність абсолютних величин. Ймовірною причиною такої ситуації є порівняно незначний внесок йонної складової в міжфазову взаємодію таких контактних систем. Однак міжфазова енергія для такої низки металів зменшується аналогічно як для систем на основі Si, проте вдвічі перевищує ці значення для Si–Cr, Si–Al. Подібну тенденцію виявляють міжфазовий натяг і робота адгезії. Енергія адгезійних зв'язків  $\gamma_{ad}$  у системах на основі Si більша, ніж на основі Ge. Імовірно, що в контактних системах з домінуванням ковалентного зв'язку слід очікувати кращої адгезії. Міжфазовий заряд  $Q_m$  (заряд обкладинки подвійного електричного шару) в системах «Ge–Me» також не зазнає істотних змін.

Отже, в системах «Si–Me» при аналізі міжфазових взаємодій найчутливішим параметром з обговорюваних вище є міжфазова енергія. Загальним є факт постійності в досліджуваних системах міжфазового заряду  $Q_m$ , що цілком зрозуміло з погляду електронної структури ковалентного зв'язку, сформованого в міжфазовому шарі.

З цієї позиції спостережувані самоорганізовні процеси для Оствальдового досягання конденсованої металічної плівки [2, 18] є такими, що відбуваються, очевидно, не в осаджуваній плівці, як це реалізується при молекулярно-променевої епітаксії типу «напівпровідник–напівпровідник» шляхом створення певних просторово-періодичних структур на поверхні підкладки, а реконструкцією поверхні кремнію під впливом осаджуваного металу з  $\Delta X < 0,4$ . Справедливість цього припущення підтверджується великою схильніс-

тю вільних поверхонь кремнію (зокрема (111)) до таких процесів: на сьогодні виявлено близько 300 типів реконструйованих поверхонь [19].

У подальшому в ході осадження саме така реконструйована поверхня забезпечуватиме близькі реологічні властивості конденсованих металічних крапель і відповідні умови термалізації молекулярного пучка осаджуваних металів (Cr, Cu, Au, Al) на поверхні кремнію.

## 5. ВИСНОВКИ

1. За даними АСМ-досліджень з'ясовано, що досліджуваним конденсатам (Cu, Al, Cr) на підкладках монокристалічного кремнію притаманні стохастична структура та ієрархія гранулярності. Встановлено, що морфологія досліджуваних конденсатів (Cu, Al, Cr) характеризується нанопірамідальними стовпчастими наноутвореннями діаметром 20–40 нм і 10–15 нм висотою та з ознаками формування плівок за механізмом Фольмера–Вебера. В плівках хрому ( $d = 50$  нм) наявні характерні циліндричні нанопори діаметром у своїй основі близько 4 нм, розташовані одна від одної на відстані приблизно 2 нм.

2. На основі кластерного статистичного аналізу поверхні конденсатів (Cu, Al, Cr) з використанням алгоритму Хошена–Копельмана виконано кількісне порівняння характерних геометричних параметрів кластерних наноутворень за параметрами: кількість кластерів, максимальний радіус кластера, середній радіус кластера, максимальна висота кластера, середня висота кластера, середня відстань до найближчого сусіда. В плівках Cr виявлено «від'ємні нанокластери» глибиною 7,8–10,5 нм. Аномально висока шерсткість простежується в плівках Cr — 5,5 нм, в конденсатах Cu ця величина не перевищує 0,3–0,4 мкм.

3. Із застосуванням макроскопічного підходу, в основі якого лежать співвідношення нерівноважної термодинаміки та фізики поверхні твердого тіла, розраховано енергетичні параметри міжфазової взаємодії в системі «метал–напівпровідник». Для досліджених конденсатів виявлено стрибок параметрів: енергії міжфазової взаємодії, міжфазового натягу, енергії адгезійних зв'язків та роботи адгезії на підкладці монокристалічного кремнію за фазового переходу першого роду, зокрема: розтоп (Cu)–підкладка (Si) → тв. ф. (Cu)–підкладка (Si).

4. Відмінність у значеннях енергетичних параметрів міжфазової взаємодії металічних конденсатів (Cu, Al, Cr) зумовлюватиме їхні різні адгезійні здатності на кремнії. Вважається, що саме цей фактор в основному і визначає особливості морфології осаджуваних металічних конденсатів на фоні самоорганізовної дії підкладки Si.



## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. J. Hoshen and R. Kopelman, *Phys. Rev. B*, **14**, No. 8: 3438 (1976).
2. В. М. Юзевич, Б. П. Коман, *Металлофиз. новейшие технол.*, **25**, № 6: 747 (2003).
3. В. Н. Юзевич, *Поверхность. Физика, химия, механика*, **9**: 135 (1988).
4. Д. Хориути, Т. Толя, *Хемосорбция водорода (Поверхностные свойства твёрдых тел)* (Москва: Мир: 1972).
5. N. Eustathopoulos and J.-C. Joud, *Curr. Top. Mater. Sci.*, **4**: 281 (1980).
6. N. D. Lang and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **1**: 4555 (1970).
7. М. В. Партенский, *Успехи физических наук*, **128**, № 1: 69 (1979).
8. К. А. Бынков, В. С. Ким, В. М. Кузнецов, *Поверхностная энергия ГЦК-металлов* (Томск: 1989) (Препр./СО АН СССР, Томск. науч. центр, № 48, 1989).
9. М. В. Мусохранов, *Технологическое обеспечение качества поверхностного слоя направляющих элементов машиностроения* (Автореф. дис. ... канд. техн. наук) (Москва: Институт металлургии АН РФ: 2006).
10. C. Herring, *Surface Tension as a Motivation for Sintering, in Physics of Powder Metallurgy* (Ed. W. E. Kingston) (New York: McGraw-Hill: 1951).
11. В. Н. Юзевич, *Термодинамика необратимых процессов* (Москва: Наука: 1992), с. 163.
12. M. Alden, S. Mirbt, H. L. Skriver, N. M. Rosengaard, and B. Johansson, *Phys. Rev. B*, **46**, No. 10: 6303 (1992).
13. R. J. Jaccodine, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, No. 6: 524 (1963).
14. *Таблицы физических величин: Справочник* (Москва: Атомиздат: 1972).
15. Ч. Киттель, *Введение в физику твёрдого тела* (Москва: Наука: 1978).
16. W. B. Chung, K. Nogi, W. A. Miller, and A. McLean, *Mater. Trans. JIM*, **33**: 753 (1992).
17. Л. Паулинг, *Природа химической связи* (Москва–Ленинград: Госхимиздат: 1947).
18. Б. П. Коман, В. Н. Юзевич, *Физика твёрдого тела*, **54**, вып. 7: 1335 (2012).
19. А. А. Алексеев, *Труды Института общей физики имени А. М. Прохорова*, **66**: 156 (2010).

## REFERENCES

1. J. Hoshen and R. Kopelman, *Phys. Rev. B*, **14**, No. 8: 3438 (1976).
2. V. M. Yuzevych and B. P. Koman, *Metallofiz. Noveishie Technol.*, **25**, No. 6: 747 (2003) (in Ukrainian).
3. V. M. Yuzevich, *Poverkhnost'. Fizika, Khimiya, Mekhanika [Surface. Physics, Chemistry, Mechanics]*, **9**: 135 (1988) (in Russian).
4. J. Horiuti and T. Toya, *Chemisorbed Hydrogen (Surface Properties of Solids)* (Moscow: Mir: 1972) (Russian translation).
5. N. Eustathopoulos and J.-C. Joud, *Curr. Top. Mater. Sci.*, **4**: 281 (1980).
6. N. D. Lang and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **1**: 4555 (1970).
7. M. B. Partenskii, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **128**: 69 (1979) (in Russian).
8. K. A. Bynkov, V. S. Kim, and V. M. Kuznetsov, *Poverkhnostnaya Energiya GTsK-Metallov* (Tomsk: 1989) (Prepr./SO AN SSSR, Tomsk. Nauch. Tsentr,

- No. 48, 1989) (in Russian).
9. M. V. Musokhranov, *Tekhnologicheskoe Obespechenie Kachestva Poverkhnostnogo Sloya Napravlyayushchikh Elementov Mashinostroeniya* (Autoref. Dis. ... Cand. Techn. Sci.) (Moscow: Metallurgy Institute AN RF: 2006) (in Russian).
  10. C. Herring, *Surface Tension as a Motivation for Sintering, in Physics of Powder Metallurgy* (Ed. W. E. Kingston) (New York: McGraw-Hill: 1951).
  11. V. M. Yuzevich, *Termodinamika Neobratimykh Protssessov* (Moscow: Nauka: 1992), p. 163 (in Russian).
  12. M. Alden, S. Mirbt, H. L. Skriver, N. M. Rosengaard, and B. Johansson, *Phys. Rev. B*, **46**, No. 10: 6303 (1992).
  13. R. J. Jaccodine, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, No. 6: 524 (1963).
  14. *Tablitsy Fizicheskikh Velichin: Spravochnik* (Moscow: Atomizdat: 1972) (in Russian).
  15. Ch. Kittel, *Vvedenie v Fiziku Tverdogo Tela [Introduction to Solid State Physics]* (Moscow: Nauka: 1978) (Russian translation).
  16. W. B. Chung, K. Nogi, W. A. Miller, and A. McLean, *Mater. Trans. JIM*, **33**: 753 (1992).
  17. L. Pauling, *Priroda Khimicheskoy Svyazi [The Nature of the Chemical Bond]* (Moscow–Leningrad: Goskhimizdat: 1947) (Russian translation).
  18. B. P. Koman and V. N. Yuzevich, *Fizika Tverdogo Tela*, **54**, Iss. 7: 1335 (2012) (in Russian).
  19. A. A. Alekseev, *Trudy Instituta Obshchey Fiziki Imeni A. M. Prokhorova*, **66**: 156 (2010) (in Russian).