

# ИЗМЕНЕНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПЛЕНОК Sn, Bi и Sn-Bi НА С-ПОДЛОЖКЕ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ $\rightleftharpoons$ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

*Н.Т. Гладких, А.П. Крышталь, Р.В. Сухов, Л.Н. Чепурная*  
*Харьковский национальный университет им. В.Н.Каразина*  
*Харьков, Украина*

Приводятся результаты исследований морфологической структуры островковых систем, сформировавшихся в результате плавления-кристаллизации конденсированных пленок Sn, Bi и Sn-Bi эвтектического состава толщиной 2...70 нм на углеродной подложке. Обнаружена немонотонная зависимость коэффициента заполнения подложки при изменении массовой толщины пленок после их плавления и кристаллизации. Определен интервал толщин пленок, при плавлении которых формируются островковые системы с достаточно узким распределением частиц по размерам.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Для решения ряда научных и прикладных задач необходимо создание систем, представляющих собой ансамбль примерно одинаковых наноразмерных частиц на различных подложках. Особенно это актуально в последние годы в связи с потребностями нанотехнологий, например, для нужд нанолитографии. Одним из путей решения этой проблемы является использование различных конденсационных методов, когда на подложке формируются островковые системы с необходимым характерным размером. Однако в этих условиях как при конденсации непосредственно в кристаллическую фазу, так и через промежуточную жидкую фазу с последующей кристаллизацией лишь при малых массовых толщинах наблюдается один максимум на распределении частиц по размерам.

Наряду с этим в работе [1] сообщается о самопроизвольном формировании островковых систем с одномодальным распределением частиц по размерам в результате плавления и последующей кристаллизации сплошных поликристаллических пленок. При этом, если по изучению изменения морфологической структуры сплошных пленок на подложке при их плавлении и кристаллизации имеются лишь отдельные разрозненные работы, исследования по самопроизвольному формированию островковых систем при плавлении и кристаллизации несплошных пленок практически отсутствуют.

Учитывая, что именно этот путь может оказаться перспективным для создания систем, состоящих из ансамбля примерно одинаковых частиц на подложке, представлялось целесообразным проведение исследований изменения морфологической структуры несплошных пленок различной массовой толщины в результате их плавления и кристаллизации.

В качестве объектов исследования были выбраны вакуумные конденсаты олова, висмута и Sn-Bi эвтектического состава на аморфной углеродной подложке. Указанный выбор обусловлен как тем, что по исследованию морфологической структуры островковых конденсатов олова и висмута, сформировавшихся через жидкую фазу, в зависимости от массовой толщины и температуры С-подложки на-

коплен обширный экспериментальный материал, так и методическими соображениями, связанными с удобством работы с конденсатами этих металлов в связи с их низкими температурами плавления, а также тем, что в конденсатах висмута вследствие его ярко выраженной анизотропии легко наблюдается ориентированный рост частиц с отчетливо проявляющейся огранкой.

## 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для получения конденсатов Sn, Bi и сплавов Sn-Bi эвтектического состава использовались Sn и Bi чистотой 99,999%, которые испарялись из молибденовых лодочек в вакууме  $10^{-7} \dots 10^{-8}$  мм рт.ст., создаваемом при помощи безмасляной системы откачки.

Эксперименты проводились следующим образом. В качестве подложкодержателя служил массивный медный блок длиной ~10 см, снабженный внутренним электрическим нагревателем, расположенным на его оси по всей длине. К нему при помощи специальной маски из меди крепились свежие сколы кристаллов NaCl толщиной 0,5...0,8 мм. Под одним концом подложкодержателя размещался испаритель металла, что позволяло в одном эксперименте получать до 25 образцов различной толщины. Для препарирования пленок Sn-Bi эвтектического состава геометрия взаимного расположения испарителей выбиралась таким образом, что при изменяющейся общей толщине вдоль подложки соотношение количеств олова и висмута, которые наносились путем последовательной конденсации, соответствовало эвтектическому составу. Массовые толщины конденсатов контролировались при помощи кварцевых резонаторов с частотой 4,2 МГц, температура определялась хромель-алюмелевыми термопарами. Перед препарированием исследуемых конденсатов предварительно без нарушения вакуума путем испарения из дуги на кристаллики NaCl наносился слой углерода толщиной ~20 нм. Между испарителями и подложкодержателем находилась система подвижных экранов, на которые конденсировались начальные порции металла до установления стационарного режима испарения и которые позволяли контролируемым образом изменять массовые толщины в необходимом интервале.

Проводились исследования образцов как непосредственно после конденсации на С-подложку при комнатной температуре, так и после нагрева выше соответствующей температуры плавления и последующего охлаждения. Образцы конденсатов на углеродной подложке отделялись от кристалликов NaCl путем растворения их в дистиллированной воде и выливались на медные сеточки для электронно-микроскопических исследований, которые проводились при помощи просвечивающего электронного микроскопа ПЭМ-125К. Электронно-микроскопические изображения регистрировались при помощи ПЗС видеокамеры и обрабатывались на персональном компьютере с использованием оригинального программного обеспечения.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электронно-микроскопические исследования показали, что в полном соответствии с накопленными в литературе данными в изучаемых конденсатах в исходном состоянии морфологическая структура определяется их массовой толщиной,

причем с увеличением толщины наблюдается последовательный переход от структуры, состоящей из отдельных изолированных островков, близких по форме к сферической, к системе контактирующих уплощающихся частиц с последующим переходом к лабиринтной структуре и, в конечном счете, к сплошным пленкам.

После плавления-кристаллизации во всех исследованных конденсатах независимо от толщины самопроизвольно формируется структура из изолированных островков с ярко выраженной сферической формой (рис.1). Однако характер расположения частиц на подложке и их распределение по размерам по мере роста массовой толщины пленок претерпевает существенные качественные изменения. Известно, что для островковых конденсатов коэффициент заполнения, т. е. отношение площади островков к общей, весьма чувствителен к изменению их морфологической структуры. Поэтому в работе главным образом и изучались зависимости коэффициента заполнения от массовой толщины конденсатов в исходном состоянии и после плавления и кристаллизации.

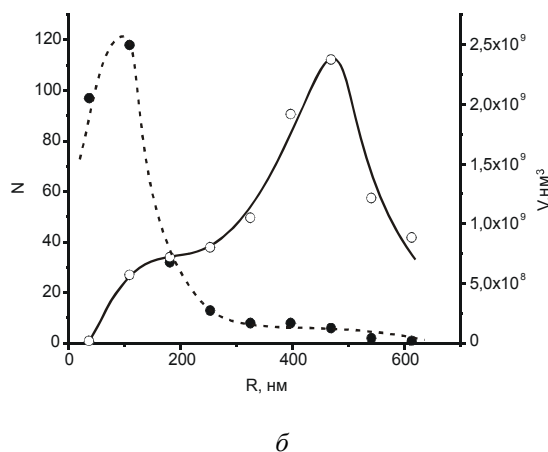
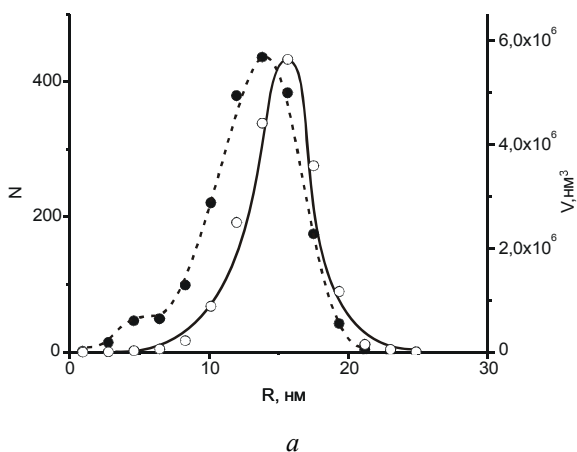
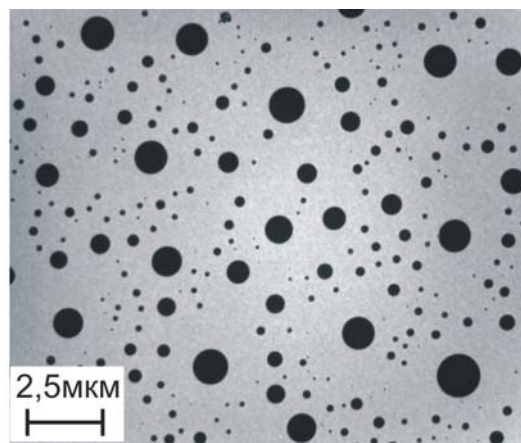
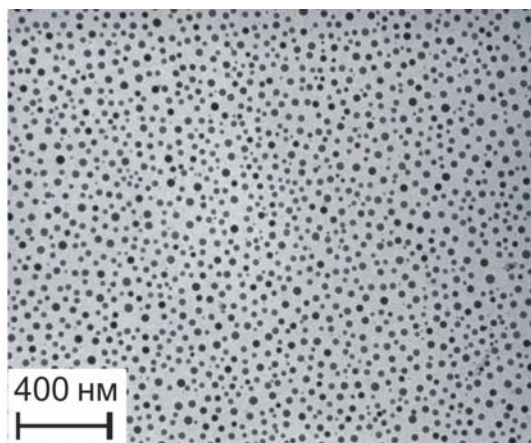


Рис.1. Микроскопические снимки конденсатов олова после плавления-кристаллизации и соответствующие распределения островков по размеру (●) и по объему (○) (массовая толщина пленки: а – 4 нм, б – 47 нм)

Для всех исследованных образцов в исходном состоянии, т. е. непосредственно после препарирования несплошных пленок, наблюдается монотонный рост коэффициента заполнения с увеличением массовой толщины. При этом, как видно из рис. 2,а и 3,а, как для конденсатов Sn и Bi, так и Sn-Bi эвтектического состава изменение коэффициента заполнения наблюдается примерно в одинаковом интервале при примерно одинаковых массовых толщинах.

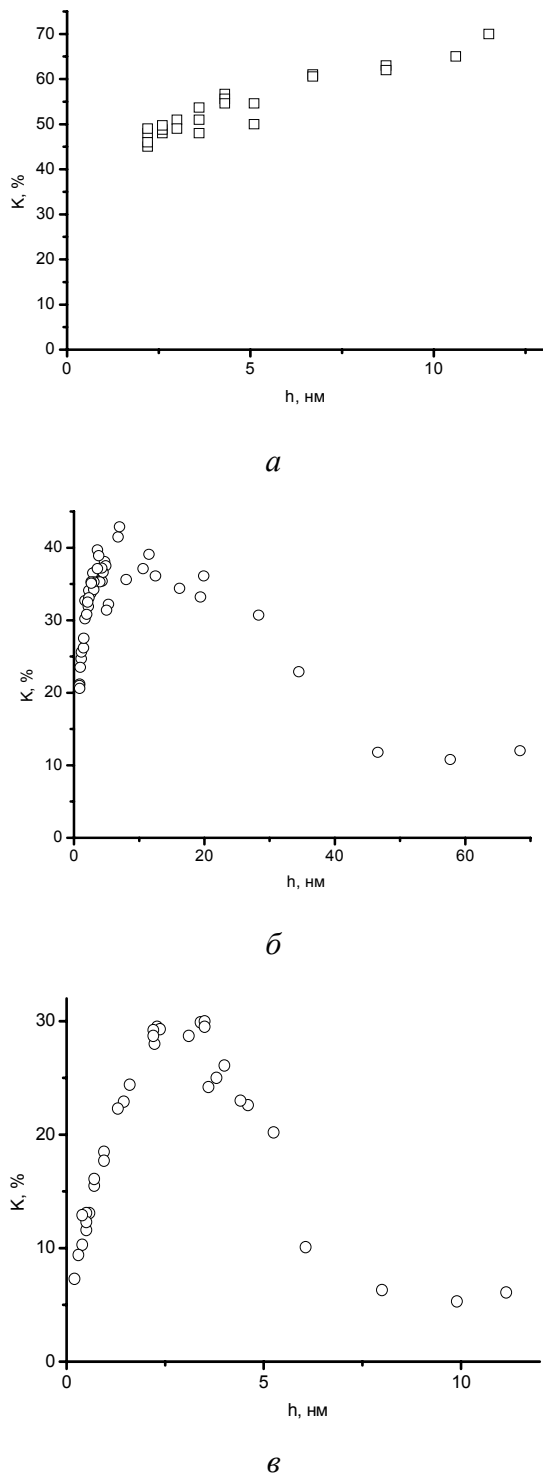


Рис.2. Зависимость коэффициента заполнения от толщины для конденсатов Sn на углеродной подложке в исходном состоянии (а) и после плавления-кристаллизации конденсатов Sn (б) и Bi (в)

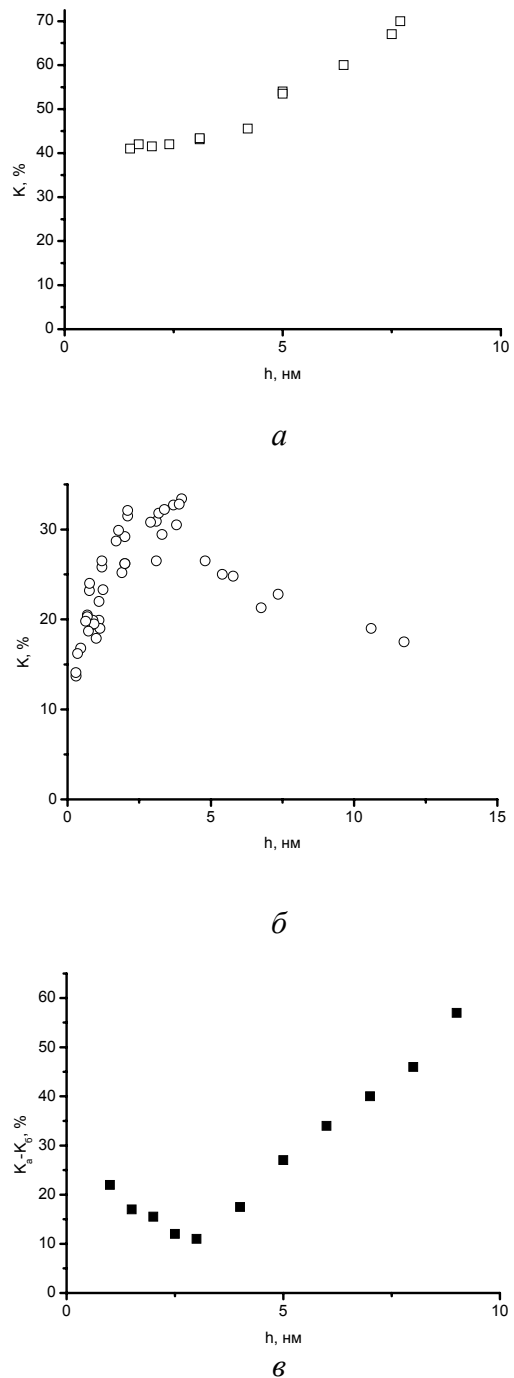


Рис.3. Зависимость коэффициента заполнения от толщины для конденсатов Sn-Bi в исходном состоянии (а), после плавления-кристаллизации (б) и их разности (в)

После плавления и кристаллизации для всех исследованных конденсатов качественно изменяется характер зависимости коэффициента заполнения от массовой толщины при одновременном уменьшении абсолютного значения. При этом, как видно из рис. 2, б,в и 3, б, он возрастает от значения 10...20% при минимальных исследованных толщинах до максимального значения ~30...40% при некоторых промежуточных толщинах и в дальнейшем с увеличением толщины уменьшается, стремясь к примерно постоянному значению в интервале 5...15% для разных систем. Особенно отчетливо проявляется изме-

нение коэффициента заполнения в результате плавления и кристаллизации на зависимости разности его в исходном состоянии и после плавления-кристаллизации от толщины для конденсатов Sn-Vi эвтектического состава (см. рис. 3,в). Видно, что существует толщина, при которой эта разность имеет минимальное значение, т. е. при этой толщине изменение коэффициента заполнения с толщиной меняет знак.

Анализ электронно-микроскопических снимков указывает, что эта толщина соответствует изменению морфологии конденсированной пленки от островковой к лабиринтной. Вычисленные функции распределения островков по размерам свидетельствуют о том, что при массовых толщинах конденсатов вплоть до толщин, соответствующих переходу от лабиринтной структуры к сплошной пленке, в результате их плавления и кристаллизации формируются наноразмерные системы с одномодальной функцией распределения островков по размерам (см. рис. 1,а). При этом наиболее резкими являются функции распределения частиц по размерам при толщине перехода от островковой структуры к лабиринтной, при которой наблюдается минимум на толщинной зависимости разности коэффициента заполнения в исходном состоянии и после плавления-кристаллизации. При дальнейшем увеличении толщины, когда коэффициент заполнения уменьшается примерно в 3 раза, картина существенно изменяется. Такие конденсаты характеризуются неупорядоченным распределением островков по размерам, на электронно-микроскопических снимках присутствует большое количество малых частиц и большие островки, которые, вероятно, сформировались в результате коалесценции при плавлении и распаде толстой пленки (см. рис. 1,б).

Изменения характера распределения частиц по размерам хорошо согласуются с изменением коэффициента заполнения подложки островками (см. рис. 2) и их плотности (рис. 4).

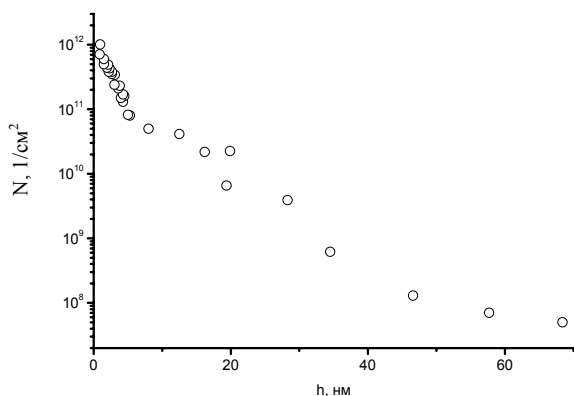


Рис. 4. Толщинная зависимость плотности островков для конденсатов олова после плавления-кристаллизации

Как уже отмечалось, при достижении некоторой толщины коэффициент заполнения уменьшается примерно в три раза. Подобная ситуация наблюдается и для плотности частиц. С увеличением толщины плотность островков плавно уменьшается и

по достижению толщины более 40 нм практически не меняется. Область толщины от 10 до 40 нм соответствует переходу от островковой к сплошной пленке через лабиринтную структуру.

Изложенные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что изменение морфологической структуры исследованных конденсатов с толщиной в результате их плавления-кристаллизации имеет качественно различный характер при разных толщинах. Эти изменения, вероятно, могут быть объяснены с учетом известных закономерностей конденсации и плавления указанных систем на нейтральной аморфной С-подложке следующим образом. В соответствии с существующими представлениями [2, 3] при комнатной температуре углеродной подложки формирование конденсатов Sn и Vi происходит в соответствии с механизмом Фольмера-Вебера. При этом на начальной стадии образующиеся зародыши конденсированной фазы в силу размерной зависимости температуры плавления являются жидкими и имеют форму сферического сегмента с углом смачивания  $\Theta > 90^\circ$  для Vi и Sn. В процессе конденсации по достижении ими размера, соответствующего зависимости температуры плавления от радиуса частиц, происходит их кристаллизация, и в дальнейшем конденсация осуществляется непосредственно в кристаллическую фазу. При этом для Vi при кристаллизации сферических частиц они приобретают ярко выраженную огранку [2], в случае же Sn – частицы сохраняют форму, близкую к сферической [3]. При этом в процессе конденсации закристаллизовавшиеся частицы, имеющие первоначально близкую к сферической форму, уплощаются, затем появляются контакты между ними, т. е. начинает формироваться лабиринтная структура, которая в итоге переходит в структуру сплошной поликристаллической пленки с соответствующим рельефом. Как было детально исследовано в [2, 3], в случае висмута формирование уплощенных частиц и появление контактов между ними происходит при меньших массовых толщинах, чем для олова.

Естественно, что плавление отдельных изолированных частиц и последующая кристаллизация приводят к уменьшению коэффициента заполнения подложки за счет приобретения частицами близкой к сферической формы. При этом указанное изменение будет тем заметнее, чем больше форма исходных кристаллических частиц отличается от сферической, т. е. чем более уплощенными являются частицы. Следовательно, уменьшение коэффициента заполнения связано с уменьшением площади поверхности частиц и соответственно площади, занимаемой ими на подложке, без особенного изменения количества самих частиц. При появлении контактов между кристаллическими частицами при плавлении уже существенно сказывается капиллярное слияние контактирующих частиц, приводящее к уменьшению их общего количества при кристаллизации и соответственно коэффициента заполнения. Существенное же уменьшение коэффициента заполнения при очень малых толщинах, когда форма исходных частиц, т. е. до плавления-кристаллизации, близка к

сферической, вероятно, связано с жидкофазной коалесценцией таких малых частиц, которая происходит с огромной скоростью [4].

В пользу изложенных соображений свидетельствуют и результаты исследования распределения по размерам островков в конденсатах указанных металлов на углеродной подложке, сформировавшихся через жидкую фазу [5]. Согласно этим данным характерной особенностью распределения частиц по размерам таких систем является появление второго максимума (начиная с толщины ~3 нм), который с ростом массовой толщины смещается в область больших размеров частиц.

Резкое же уменьшение коэффициента заполнения начиная с некоторой толщины, соответствующей переходу к сплошным пленкам, вероятно, в соответствии с результатами [6] может быть обусловлено особенностями плавления-диспергирования толстых сплошных пленок еще ниже температуры плавления макроскопических образцов через переохлажденную жидкую фазу, которая образуется вследствие уменьшения поверхностной энергии пленки на нейтральной, не смачиваемой аморфной подложке за счет разбиения ее на островки.

#### 4. ВЫВОДЫ

На основании проведенных исследований изменения морфологической структуры конденсатов Sn, Bi и Sn-Bi эвтектического состава на нейтральной аморфной углеродной подложке при плавлении-кристаллизации обнаружено, что до толщин, соответствующих переходу к толстым сплошным пленкам, в результате плавления-кристаллизации происходит самопроизвольное формирование островковых структур с одномодальным распределением их по размерам, которое непосредственно определяется

процессом формирования таких конденсатов по механизму Фольмера-Вебера.

Обнаружено, что при переходе от островковой структуры к лабиринтной зависимость коэффициента заполнения от массовой толщины конденсатов после плавления-кристаллизации меняет знак.

Показана возможность создания островковых структур на подложке с необходимыми размерами и плотностью.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Поверхностная диффузия и растекание* / Под. ред. проф. Я.Е. Гегузина. М.: «Наука», 1969, 286 с.
2. N.T. Gladkikh, V.I. Larin, S.A. Maiboroda. Influence of size on the supercooling in the crystallization of small particles in Bismuth island films // *Cryst. Res. Technol.* 1994, v. 29, №1, p. 51–59.
3. N.T. Gladkikh, S.V. Dukarov, V.N. Sukhov. Investigation of supercooling during metal crystallization under conditions close to weightlessness using island vacuum condensates // *Z. fur Metallkunde.* 1996, v.87, N3, p.233 – 239.
4. M. Miki-Yoshida, S. Tehuacanero, M. Jose-Yacaman. On the high temperature coalescence of metallic nanocrystals // *Sur. Sci. Lett.* 1992, v.274, p.1569-1576.
5. N.T. Gladkikh, S.V. Dukarov, P.A. Gabusu. Island size distribution under different substrate temperature and film mass thickness // *Functional materials.* 1994, v.1, N1, p.75 – 82.
6. Д.Г. Громов, С.А. Гаврилов, Е.Н. Редичев, Р.М. Амосов. Кинетика процесса плавления-диспергирования тонких пленок меди // *ФТТ.* 2007, т. 49, №1, с. 172-178.

*Статья поступила в редакцию 03.04.2009 г.*

### ЗМІНА МОРФОЛОГІЧНОЇ СТРУКТУРИ КОНДЕНСОВАНИХ ПЛІВОК Sn, Bi І Sn-Bi НА С-ПІДКЛАДЦІ ПРИ ПЛАВЛЕННІ ⇌ КРИСТАЛІЗАЦІЇ

*М.Т. Гладких, О.П. Кришталь, Р.В. Сухов, Л.М.Чепурна*

Наведено результати досліджень морфологічної структури острівцевих систем, що формуються в результаті плавлення-кристалізації конденсованих плівок Sn, Bi та Sn-Bi евтектичного складу товщиною 2...70 нм на вуглецевій підкладці. Виявлена немонотонна залежність коефіцієнту заповнення підкладки при зміні масової товщини плівок після їх плавлення та кристалізації. Визначений інтервал товщини плівок, при плавленні яких формуються острівцеві системи з досить вузьким розподілом частинок за розміром.

### VARIATION OF MORPHOLOGICAL STRUCTURE OF Sn, Bi AND Sn-Bi CONDENSED FILMS ON C-SUBSTRATE DURING THEIR MELTING ⇌ CRYSTALLIZATION

*N.T. Gladkikh, A.P. Kryshstal, R.V. Sukhov, L.N. Chepurnaya*

The results of studies of morphological structure of island system formed during melting-crystallization of Sn, Bi and eutectic composition Sn-Bi condensed films of 2...70 nm thickness on the carbon substrate have been presented. Non-monotone dependence of the substrate fill factor has been exposed at the variation of film mass thickness after their melting and crystallization. It was determined the interval of film thicknesses, at melting of which the island systems with the narrow distribution of particles over sizes are formed.