

PACS numbers: 68.08.Bc, 68.55.A-, 68.55.J-, 68.55.Nq, 81.07.Lk, 81.16.Dn, 81.16.Nd

Формирование островковых наносистем в результате самоорганизации при плавлении конденсированных пленок Bi и Sn на Si

Н. Т. Гладких, А. П. Крышталь, Р. В. Сухов

*Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина,
пл. Свободы, 6,
61077 Харьков, Украина*

Излагаются результаты экспериментальных исследований распределения частиц по размерам и морфологических характеристик островковых систем висмута и олова, полученных методом плавления сплошных конденсированных пленок различной толщины (5–72 нм) на поверхности монокристаллического кремния. Показано, что предложенный метод позволяет создавать упорядоченные структуры на подложке, и определена область толщин пленок, при плавлении которых формируются островковые системы с одним максимумом функции распределения частиц по размерам. Приводятся данные о связях коэффициента заполнения подложки, плотности частиц, наиболее вероятного их размера с массовой толщиной исходных пленок висмута и олова.

Викладено результати експериментальних досліджень розподілу частинок по розмірах і морфологічних характеристик острівцевих систем бісмуту й цини, одержаних методом топлення суцільних конденсованих плівок різної товщини (5–72 нм) на поверхні монокристалічного кремнію. Показано, що запропонована метода дозволяє створювати впорядковані структури на підложці, й визначено область товщини плівок, при топленні яких формуються островкові системи з одним максимумом функції розподілу частинок за розмірами. Наведено дані про зв'язки коефіцієнта заповнення підложки, густини частинок, найбільш ймовірного їхнього розміру з масовою товщиною вихідних плівок бісмуту й цини.

The results of the experimental study of particle-sizes distribution and morphological characteristics of Bi and Sn island systems are presented. The island systems were formed by melting of continuous condensed films of different thickness (5–72 nm) on the Si single-crystal surface. The possibility of formation of ordered structures on the substrate by means of this method is shown. The film-thickness range, within which the island systems with single peak of particle-sizes distribution function are formed, is determined. The relations of

the substrate coverage, the particles-number density, the most probable particle size with the mass thickness of Bi and Sn deposited films are determined.

Ключевые слова: пленочная система, плавление, самоорганизация, висмут, олово.

(Получено 10 марта 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема устойчивости наносистем, к которым относятся и поликристаллические нанодисперсные пленки, а, следовательно, приборов и устройств, в которых они используются, возникает при решении большого числа научных и прикладных задач и является зачастую определяющей. Это обусловлено тем, что нанодисперсные конденсированные пленки на подложке представляют собой в силу самой своей природы, связанной с малостью толщины и характерного размера структурных элементов, существенно неравновесную термодинамическую систему. Естественно, что в такой неравновесной системе и в процессе конденсации и с течением времени после его прекращения будут происходить в соответствии с принципом Ле Шателье релаксационные процессы, приводящие к уменьшению ее избыточной свободной энергии.

Одним из проявлений релаксации избыточной свободной энергии нанодисперсной сплошной пленки, происходящим со временем или при повышении температуры, является процесс распада, заключающийся в самопроизвольном превращении ее в систему изолированных кристаллических островков на подложке, сопровождающийся качественным изменением свойств.

Благодаря важности проблемы накоплен достаточный материал, как по исследованию процессов, происходящих на различных этапах распада пленок в кристаллическом состоянии, так и по характеристикам формирующихся в результате этого островковых систем на подложке. Среди полученных результатов, прежде всего, следует указать на пропорциональность радиуса образующихся островков толщине исходной пленки [1].

Указанная проблема представляется также актуальной и с другой точки зрения. В результате такого распада происходит самопроизвольное формирование системы наноразмерных островков на подложке, которая, естественно, является термодинамически более равновесной по сравнению с исходной. Системы островков на подложке представляют самостоятельный интерес, как для научных исследований, так и для решения технологических задач, например, для потребностей нанолитографии [2]. Однако, для этих целей в основном необходимы наносистемы с одномодальным и достаточно узким распределением частиц по размерам, которые бы форми-

ровались в результате сравнительно простых воздействий и за относительно короткий промежуток времени.

В работе [3] указывалось на разбиение в результате плавления-кристаллизации сплошных пленок висмута на островки с одномодальной достаточно узкой функцией распределения. В работе же [4] изучался процесс плавления-диспергирования сплошных пленок меди на аморфных подложках без исследования характеристик формирующихся при этом островковых систем.

Учитывая, что при плавлении сплошных пленок самопроизвольно формируется система островков, представлялось целесообразным детальное исследование характеристик таких наносистем. Тем более что, несмотря на 100-летнюю историю изучения плавления пленок [5] такие исследования отсутствуют, а этот путь может оказаться перспективным для создания островковых наносистем с необходимыми характеристиками на соответствующих подложках.

В качестве объектов исследования были выбраны островковые наносистемы, формирующиеся в результате самоорганизации при плавлении-кристаллизации конденсированных пленок Bi и Sn на Si-подложке. Это обусловлено тем, что в литературе накоплен большой материал по исследованию конденсированных пленок выбранных металлов и использованием некоторых систем (например, Bi/Si) в микроэлектронике, а также соображениями методического характера, связанными с небольшими температурами плавления и не слишком высокой химической активностью.

При выборе объектов учитывалось также то, что для висмута наблюдается аномальное изменение объема при плавлении, которое даже при отсутствии вклада остальных факторов должно вызывать нарушение сплошности пленки при ее плавлении.

2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Конденсированные пленки препарировались в вакууме $(1-3) \cdot 10^{-8}$ мм рт.ст. в специальной установке с безмасленными средствами откачки. Металлы Bi и Sn чистотой 99,999% термически испарялись из вольфрамовых лодочек и конденсировались на монокристаллы Si(111) с естественной пленкой оксида, прикрепленные при помощи специальной маски к подложкодержателю, представляющему собой медный блок со встроенным резистивным нагревателем. Массовая толщина пленок определялась при помощи кварцевого резонатора, температура подложки измерялась хромель-алюмелевыми термопарами. Такая система позволяла препарировать пленки при комнатной температуре подложки и затем без нарушения вакуума нагревать их выше температуры плавления. Время нагрева при этом составляло ~ 30 минут.

Электронно-микроскопические исследования проводились с использованием растрового микроскопа Jeol JSM-840.

На основании расчетов электронно-микроскопических снимков определялись характеристики островковых систем, формирующихся в результате самоорганизации при плавлении–кристаллизации конденсированных пленок, а именно распределение островков по размерам, их плотность и коэффициент заполнения подложки островками.

Углы смачивания островками подложек измерялись по методу наклонного наблюдения в растровом микроскопе [6].

Практически при изучении интегральных свойств островковых систем оказывается необходимым знать не только количество частиц данного размера, но и их суммарный объем $N(R)R^3$ (при изучении процессов, в которых принимает участие весь объем островка, например, коалесценция, при структурных исследованиях) или площадь поверхности частиц, или поперечного сечения $N(R)R^2$ (адсорбция, каталитическая активность, поглощение лучей и др.).

Интегрирование полученных гистограмм для систем, сформировавшихся в результате плавления–кристаллизации, при учете угла смачивания островками подложек также позволяет непосредственно найти массовую толщину пленки для данного образца. Это использовалось в работе для контроля и сравнения с толщиной, определяемой непосредственно в процессе конденсации при помощи кварцевого резонатора. Обычно указанные толщины хорошо между собой согласуются. При этом интервал массовых толщин исследованных пленок выбирался таким образом, чтобы в исходном состоянии они были сплошными, а размер образующихся после их плавления–кристаллизации островков не превышал несколько сотен нанометров с одномодальной функцией распределения. Ниже излагаются основные полученные результаты, и приводится их анализ.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате выполненных исследований в соответствии с поставленной задачей были получены количественные данные о распределении наночастиц в островковых системах на Si, которые сформировались в результате плавления при 280°C сплошных пленок висмута толщиной 5–60 нм и при 240°C пленок олова толщиной 14–72 нм и последующей кристаллизации. Электронно-микроскопические снимки, соответствующие островковым системам, которые сформировались в результате плавления и кристаллизации пленок висмута различной толщины на монокристаллах Si, показывают, что при плавлении они разбиваются на сферические частицы различного размера. При этом в отличие от систем, полученных путем конденсации в жидкую фазу, количество очень мелких частиц, появление которых в этом случае обусловлено вторичным зародышеобразованием, незначительно.

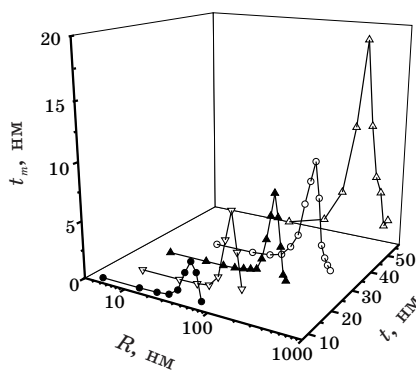


Рис. 1. Распределение объема частиц на единицу площади образца по размерам в системе Bi/Si при различной массовой толщине пленок висмута t .

Электронно-микроскопические снимки пленок олова различной толщины на кремниевой подложке до и после плавления–кристаллизации указывают, что в исходном состоянии в исследованном интервале толщин они являются сплошными, а после плавления–кристаллизации — островковыми.

Необходимые для определения объема краевые углы смачивания жидким висмутом и оловом поверхности монокристаллического кремния на закристаллизовавшихся островках измерялись по методике наклонного наблюдения для большого числа островков. При этом были получены для висмута значения 114° , а для олова — 127° .

Массовая толщина пленок определялась непосредственно путем интегрирования построенных гистограмм для систем, сформированных в результате плавления–кристаллизации. Учитывая необходимость сравнения распределений, рассчитанных с разных образцов, в работе использовалась величина t_m , определяемая как объем частиц $N(R)R^3$ на единицу площади образца.

Полученные данные о распределении частиц по размерам для системы Bi/Si приведены на рис. 1 в координатах t_m – R в виде серии гистограмм, отвечающих различным значениям массовой толщины пленки t висмута. Характерной особенностью распределения для данной системы, как видно из рис. 1, является наличие лишь одного максимума, который с ростом массовой толщины пленки расширяется и смещается в сторону больших размеров. При этом на основе «толстых» ($t > 20$ нм) пленок формируются системы с более широким интервалом размеров островков, чем для систем на основе пленок меньшей толщины, для которых максимум на распределении частиц оказывается более острым. Так, например, если при исходной массовой толщине пленок 20–40 нм полуширина максимума на распределении составляет более половины значения R_{\max} , то при $t = 10$ нм — примерно 30%. Это может быть связано с тем, что разбиение толстых пленок

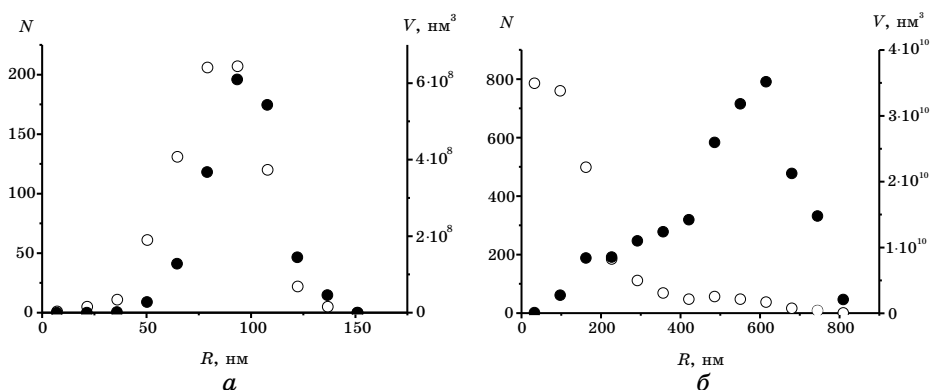


Рис. 2. Распределение островков по размерам (○) и по объему (●) в системе Sn/Si при исходной толщине пленок 35 нм (а) и 71 нм (б).

на островки происходит одновременно с их плавлением, что облегчает их жидкофазную коалесценцию. Разбиение более тонких пленок на островки происходит, вероятно, в значительной мере еще в процессе нагрева в кристаллическом состоянии, то есть до плавления.

Как видно из рисунка 2, а также и при плавлении–кристаллизации пленок олова на Si подложке формируются островковые структуры с одномодальной функцией распределения при исходных массовых толщинах до ~40 нм. Приведенные гистограммы распределения частиц по объему и по размерам, показывают, что максимумы обеих функций распределения практически полностью приходятся на частицы одного и того же размера.

Характер распределения частиц кардинально меняется при толщинах пленок более 40 нм. В этом случае функция распределения объема частиц рядом с главным максимумом имеет перегиб в области малых размеров, а максимум распределения числа островков по размерам отвечает частицам размером несколько десятков нанометров (рис. 2, б), что свидетельствует о наличии большого количества малых островков.

Из полученных экспериментальных данных о распределении островков по размерам, сформировавшихся самопроизвольно, то есть в результате самоорганизации при плавлении–кристаллизации пленок висмута и олова на кремнии, следует так же, как видно из рис. 3, что в исследованном интервале толщин величина радиуса островков, отвечающих максимуму на кривой распределения, в первом приближении возрастает линейно с увеличением массовой толщины и описывается выражением $R_{\max} = 6,3t$ для Bi и $R_{\max} = 2,2t$ для Sn. В соответствии с данными работ [7, 8] для островковых систем Bi, полученных конденсацией через жидкую фазу, коэффициент пропорциональности между R_{\max} и t примерно в 3–4 раза меньше.

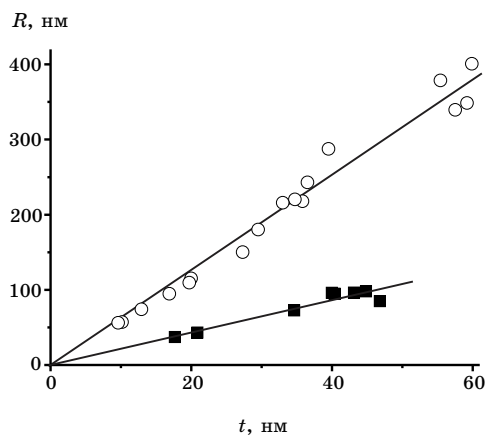


Рис. 3. Зависимость наиболее вероятного размера частиц R для систем Bi/Si и Sn/Si от массовой толщины пленок висмута (○) и олова (■).

Указанное отличие является результатом того, что при плавлении реализуется значительно меньшая плотность островков на подложке, чем при конденсации, обусловленная различием в механизмах этих процессов. Соответственно значительная часть подложки получается свободной, то есть островковые системы, полученные путем плавления–кристаллизации пленок, характеризуются малыми значениями коэффициента заполнения (отношение площади, занятой островками, к общей площади подложки).

Из приведенных на рис. 4, а данных следует, что в сформированных островковых системах коэффициент заполнения при исследованных толщинах составляет примерно 15% для Bi и 40% для Sn и практически не зависит от толщины. Определения плотности островков N показали, что при больших толщинах она примерно постоянна, а с уменьшением толщины возрастает, при этом для олова при малых толщинах существенно превышает значения для висмута (примерно на полтора–два порядка) (рис. 4, б).

Полученные результаты указывают, что для сплошных пленок в определенном интервале толщин в результате процессов самоорганизации, происходящих при их плавлении–кристаллизации, формируются островковые системы, наиболее вероятный размер в которых определяется массовой толщиной исходной пленки.

Полученные экспериментальные результаты по исследованию параметров островковых наноразмерных систем, самопроизвольно формирующихся при плавлении–кристаллизации сплошных пленок Bi и Sn на Si, согласуются с существующими представлениями о распаде сплошных поликристаллических пленок на подложке при их отжиге [9].

Связь размеров и количества, образующихся при этом островков

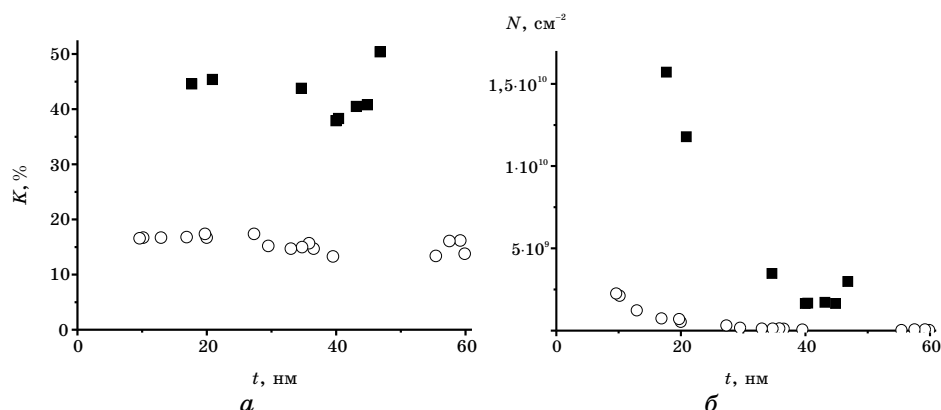


Рис. 4. Изменение с толщиной коэффициента заполнения (а) и плотности островков N (б) для систем Bi/Si (○) и Sn/Si (■).

с толщиной следует из термодинамического рассмотрения условий распада пленки [1]. В предположении распада пленки на равновесные островки в форме шарового сегмента с радиусом кривизны R и с углом Θ у основания в [1] получена связь размера островков с толщиной пленки t в виде:

$$\frac{R}{t} \geq \frac{3}{1 - \cos \Theta + f/\sigma}. \quad (1)$$

Здесь σ — удельная поверхностная энергия вещества пленки, f — избыточная энергия пленки, обусловленная наличием упругих напряжений и разветвленной сеткой границ между ее элементами структуры.

С выражением (1) согласуется полученная связь (рис. 3) радиуса островков с толщиной пленки для Bi ($R = 6,3t$ при $\Theta = 114^\circ$) и для Sn ($R = 2,2t$ при $\Theta = 127^\circ$). Однако если учесть лишь значения углов смачивания, то получается для Bi $R = 2,1t$, а для Sn $R = 1,9t$, то есть различие коэффициентов пропорциональности между R и t для Bi и Sn незначительно. В тоже время полученные экспериментально значения коэффициента отличаются почти в три раза. Вычисления при помощи (2) для Bi на Si дают $f/\sigma \approx -0,93$, а для системы Sn/Si — $f/\sigma \approx -0,24$.

Отрицательное значение f/σ указывает, что, вероятно, термодинамическая оправданность распада обеспечена за счет изменения свободной и межфазной поверхностной энергии системы пленка-подложка в процессе формирования отдельных островков при плавлении пленки. Увеличенное почти в 4 раза значение f/σ для системы Bi/Si по сравнению с системой Sn/Si, возможно, обусловлено уменьшением объема при плавлении, вызывающим наруше-

ние сплошности пленки. С учетом того, что для Bi величина $\sigma \sim 378 \text{ эрг/см}^2$ [11], получается для избыточной энергии пленок висмута на Si $f \sim 352 \text{ эрг/см}^2$ в расчете на единичную площадь, а для Sn при $\sigma = 544 \text{ эрг/см}^2$ [11] $f = 131 \text{ эрг/см}^2$.

В работе [10] в предположении сохранения объема при распаде пленки в результате плавления на островки в форме шарового сегмента с углом Θ у основания для уменьшения свободной энергии системы пленка–подложка получено выражение, которое с учетом связи удельных свободных поверхностных энергий на границе раздела пленка–подложка, подложка–вакуум и пленка–вакуум для равновесного островка на подложке может быть представлено в виде

$$\Delta F = 1 - \cos \Theta + \eta (\cos \Theta - (\cos^2 \Theta / 2)^{-1}), \quad (2)$$

где η — суммарная межфазная поверхность границы островок–подложка в расчете на 1 см^2 поверхности подложки.

При выводе этого выражения не учитывалось изменение свободной объемной энергии системы пленка–подложка, которое определяется релаксацией внутренних напряжений при преобразовании сплошной пленки в островковую.

Подстановка в выражение (2) полученных экспериментальных данных для систем Bi/Si и Sn/Si дает для уменьшения энергии при формировании островков в результате плавления–кристаллизации значение 523 эрг/см^2 и 137 эрг/см^2 соответственно. При вычислении принято, что между коэффициентом заполнения K и величиной η существует очевидная связь $h = K \sin^2 \Theta$. Указанные значения хорошо согласуются с приведенными выше величинами f , найденными при помощи соотношения (1). С учетом отрицательного значения f/σ это свидетельствует о том, что в процессе формирования островковой системы при плавлении пленки определяющим является изменение свободной и межфазной поверхностной энергии системы пленка–подложка, а не изменение свободной объемной энергии системы пленка–подложка, обусловленное релаксацией внутренних напряжений в процессе ее распада при отжиге.

Из выражения (1) следует что $R/t = \text{const}$. Это согласуется с полученными экспериментальными данными и имеющимися в литературе [9] по распаду пленок при отжиге.

При разбиении пленки на равновеликие островки их плотность и размер связаны с исходной толщиной пленки единичной площади очевидным соотношением

$$N = \frac{t}{\frac{4}{3} \pi R^3 \Phi(\Theta)}, \quad (3)$$

где $\Phi(\Theta) = (2 + \cos \Theta)(1 - \cos \Theta)^2 / 4$. Полученные зависимости плот-

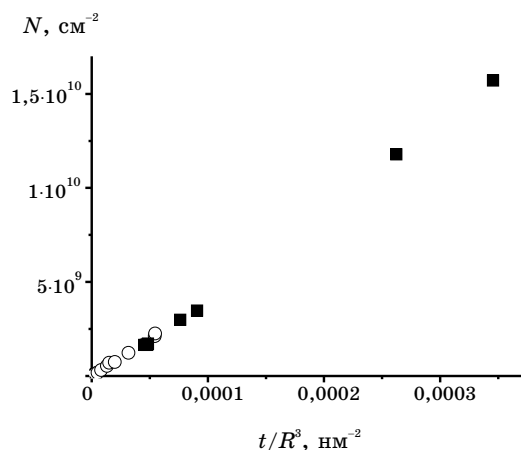


Рис. 5. Зависимость плотности островков от величины отношения t/R^3 для систем Bi/Si (○) и Sn/Si (■).

ности островков от толщины в координатах « $N-t/R^3$ » для Bi и Sn в соответствии с выражением (3) укладываются на прямую (рис. 5).

Отдельно следует отметить отличие примерно в три раза в коэффициентах заполнения в островковых системах, сформировавшихся в результате плавления–кристаллизации пленок Bi и Sn на Si (см. рис. 4, а). Пленки Bi и Sn препарировались путем их испарения и конденсации в вакууме на Si-подложке, находящейся при комнатной температуре. Поскольку температура кипения в 1,5 раза, а теплота испарения в 1,7 раза для олова больше, чем для висмута, то в силу этого плотность зародышей при конденсации олова существенно больше, чем для висмута, что согласуется с экспериментальными наблюдениями [8]. Плотность зародышей естественным образом определяет число кристаллитов в сплошных пленках, которые служат центрами зарождения при формировании островков в результате плавления пленки. Из рисунка 4, б видно, что при толщине примерно 20 нм различие в плотности островков для Bi и Sn составляет примерно полтора порядка. Это наглядно видно также и на фотографиях, приведенных на рис. 6.

Из термодинамического рассмотрения островковой системы на поверхности подложки следует, что определенный по электронно-микроскопическим снимкам при перпендикулярной съемке коэффициент заполнения связан с остальными измеряемыми параметрами и толщиной исходной пленки очевидным соотношением

$$K = \frac{3}{4} \frac{t}{R} \frac{1}{\Phi(\Theta)}. \quad (4)$$

Поскольку все входящие в выражение (4) величины эксперимен-

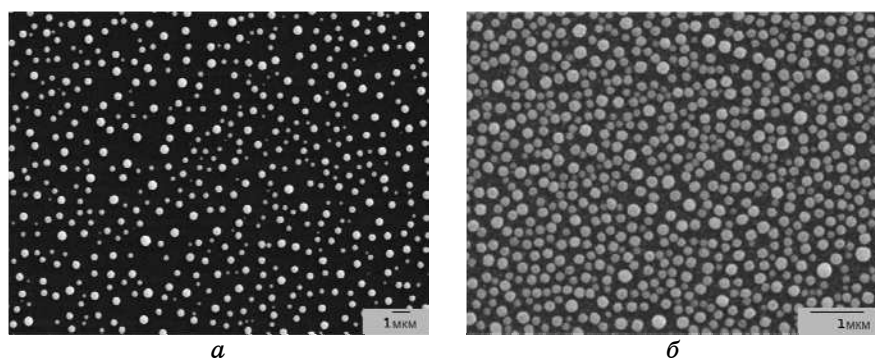


Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки островковых систем Bi/Si (а) и Sn/Si (б), сформировавшихся в результате плавления–кристаллизации пленок висмута и олова толщиной ~ 33 нм и 35 нм соответственно.

тально определялись независимо друг от друга, то можно вычислить любую из них через остальные и сравнить с измеренным значением. Так, подстановка полученных значений R/t и углов Θ для систем Bi/Si и Sn/Si дает для коэффициента заполнения величину ~ 0,15 и ~ 0,40 соответственно, что совпадает с представленными на рис. 4, а значениями. Из приведенного соотношения также следует, что в интервале характерных размеров исходной пленки и островковой системы, при которых отношение R/t и углов Θ не меняются, соответственно сохраняется и коэффициент заполнения.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выполненные исследования указывают на возможность формирования наноразмерных островковых структур вследствие самоорганизации при плавлении–кристаллизации пленок на подложке и связь их основных характеристик с толщиной исходных пленок.

Изложенные экспериментальные результаты, их обсуждение и приведенные оценки показывают, что определяющим при формировании островковых наноструктур на подложке при плавлении–кристаллизации пленок является стремление к уменьшению поверхностной энергии системы пленка–подложка, связанной с границами раздела пленка–подложка и пленка–вакуум.

При этом для островковых наноразмерных систем, формирующихся в результате процессов самоорганизации при плавлении–кристаллизации пленок висмута и олова различной толщины на Si-подложке основные параметры, а именно наиболее вероятный размер островков, их плотность и коэффициент заполнения определяются в соответствии с термодинамическими представлениями ис-

ходной толщиной.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Украины (проект №0109U001331).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Е. Гегузин, Ю. С. Кагановский, В. И. Кибец, Н. А. Макаровский, *Физ. мет. металлвед.*, **39**: 1205 (1975).
2. W. D. Hinsberg, F. A. Houle, and H. Ito, *Advances in Resist Technology and Processing XXI: Proceedings of the SPIE* (2004), vol. **5376**, p. 352.
3. Н. Т. Гладких, Р. И. Зайчик, В. П. Лебедев и др., *Поверхностная диффузия и растекание* (Москва: Наука: 1969).
4. Д. Г. Громов, С. А. Гаврилов, Е. Н. Редичев, Р. М. Аммосов, *Физ. тверд. тела*, **49**, № 1: 172 (2007).
5. Q. S. Mei and K. Lu, *Progress in Materials Science*, **52**, No. 8: 1175 (2007).
6. Н. Т. Гладких, С. П. Чижик, В. И. Ларин и др., *Поверхность. Физика, химия, механика*, № 11: 124 (1985).
7. Н. Т. Гладких, С. В. Дукаров, *Адгезия расплавов и пайка материалов*, № 30: 26 (1993).
8. N. T. Gladkikh, S. V. Dukarov, and P. A. Gabusu, *Functional Materials*, **1**, No. 1: 75 (1994).
9. A. V. Joglekar, R. N. Karekar, and K. Sathianandan, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **17**: K89 (1973).
10. P. G. Vassilev, *Bulgarian Journal of Physics*, **3**: 184 (1976).
11. *Smithells Metals Reference Book* (Eds. E. A. Brandes and G. B. Brook) (Reed Educational and Professional Publishing Ltd: 1997).