

PACS numbers: 68.37.Ef, 68.35.B-, 68.35.Ct, 68.55.jd, 81.15.Ef, 81.16.Dn, 81.16.Rf

## Синтеза та властивості моно- та багаточарових плівок Ni при їх термічному одержанні

В. А. Артемюк, Л. І. Карбівська, Л. П. Ключенко, В. Л. Карбівський

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України  
бульв. Акад. Вернадського, 36,  
03142 Київ, Україна*

Досліджено механізм формування нанорельєфу ніклю на поверхні Si(111) при термічному випаровуванні його у вакуумі. Картину нанорельєфу поверхні після нанесення було досліджено на кожній стадії трансформації. Встановлено, що наноутворення мають близьку до сферичної форму і утворюють кластери, які складаються приблизно з 5–10 наночастинок ніклю. Одержані в роботі моношарові структури ніклю задовільно описуються в рамках моделю електронного вирощування. Встановлено параметри субшерсткості  $R_a$ ,  $R_q$ ,  $R_{zjls}$ ,  $R_z$ ,  $S_{ratio}$  для трансформованих поверхонь та їхні залежності від технологічних параметрів нанесення. Показано, що має місце зростання розміру кластерів при загальному збереженні тенденції зростання максимальної різниці між виступами та западинами по десятих точках для двох останніх нанесень, оскільки при напорошенні протягом 1 с має місце тільки часткове осадження ніклю на монокристал кремнію. Встановлено сильну взаємодію моношарових покриттів Ni з підложжям. Після значного прогріву поверхні спостерігається майже повна десорбція ніклю та утворення незначної кількості проміжної фази NiSi<sub>2</sub>.

The formation mechanism of nanorelief of nickel at Si(111) during thermal evaporation in a vacuum is investigated. Several stages of nanorelief transformation during deposition are revealed. As found, the nanoassemblies have a shape similar to spherical one and form clusters consisting of approximately 5–10 nickel nanoparticles. Obtained monolayer nickel structures can be described within the framework of the electronic growth model. For studied surfaces, the roughness parameters,  $R_a$ ,  $R_q$ ,  $R_{zjls}$ ,  $R_z$ ,  $S_{ratio}$ , are established as their dependences on deposition parameters (1, 3, 5 seconds of deposition time, annealing temperature). In contrast to 1 s deposition, when a deposition of nickel submonolayer at Si(111) surface occurs, for 3 s and 5 s, it is shown an increase in the overall size of clusters maintaining the growth trends in the maximum difference between cavities and surface asperities. Rather strong interaction of nickel mono-

layer with substrate is established. After surface annealing, at considerable high temperature, the nickel desorption and the formation of a small amount of intermediate phase of  $\text{NiSi}_2$  are observed.

Исследован механизм формирования нанорельефа никеля на поверхности Si(111) при термическом испарении его в вакууме. Картина нанорельефа поверхности после нанесения была исследована на каждой стадии трансформации. Установлено, что нанообразования имеют близкую к сферической форму и образуют кластеры, состоящие примерно из 5–10 наночастиц никеля. Полученные в работе монослойные структуры никеля удовлетворительно описываются в рамках модели электронного выращивания. Установлены параметры субшероховатости  $R_a$ ,  $R_q$ ,  $R_{zjis}$ ,  $R_z$ ,  $S_{ratio}$  для трансформированных поверхностей и их зависимости от технологических параметров нанесения. Показано, что имеет место рост размера кластеров при общем сохранении тенденции роста максимальной разницы между выступами и впадинами по десяти точкам для двух последних нанесений, поскольку при напылении в течение 1 с имеет место только частичное осаждение никеля на монокристалл кремния. Установлено сильное взаимодействие монослойных покрытий Ni с подложкой. После значительного прогрева поверхности наблюдается почти полная десорбция никеля и образование незначительного количества промежуточной фазы  $\text{NiSi}_2$ .

**Ключові слова:** моношари металів, нанорельєф поверхні, термічне напылення, нікель, нанощерсткість.

**Keywords:** metal monolayers, surface nanorelief, thermal deposition, nickel, nanoroughness.

**Ключевые слова:** монослои металлов, нанорельеф поверхности, термическое напыление, никель, нанощероховатость.

*(Отримано 27 вересня 2016 р.)*

## 1. ВСТУП

Механізми росту тонких плівок металів на різноманітних підкладках описуються трьома основними типами росту — двовимірною (2D) метода або пошаровий ріст (метод Франка–Ван дер Мерве); пошаровий ріст з подальшим ростом острівців (3D-метода Странського–Крастанова), 3D-ріст острівців (метода Фольмера–Вебера) [1]. Зазначені механізми росту можуть бути реалізованими в залежності від термодинамічних параметрів процесу нанесення. Окрім цих механізмів можуть бути реалізовані й інші. Зокрема, в тонких плівках електрони квантуються вздовж нормалі до поверхні. При цьому частина електронів може розсіюватися на межі між плівкою та підложжям. Внаслідок цього є залежність величини електронної енергії від товщини плівки, що

обумовлена електростатичним потенціалом, який формується подвійним шаром з розсіяних електронів на роздільчій межі та осциляціями електронів вздовж напрямку нормалі до поверхні. Відношення між цими величинами визначає критичну товщину плівки. В такому моделі електронного росту плівка прагне до поверхневого вирівнювання та набуває атомарно пласку морфологію [2].

У зв'язку з цим, синтеза та експериментальне дослідження наноструктур нікелю на поверхні Si(111), їх агломерація та утворення конгломератів відкривають нові можливості в розумінні впливу розмірного ефекту на властивості таких структур та їх подальшого практичного застосування.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Підготовка монокристалічних поверхонь проводилася за стандартною методою. Через кремнійову пластину Si(111) розміром  $7 \times 1 \times 0,3$  мм<sup>3</sup> протягом 24 годин пропускали струм  $y \cong 0,2$  А, що відповідало нагріву зразка близько 250°C. Після цього пластину нагрівали до 1200°C струмом  $y$  3,5 А впродовж 30 секунд. Після охолодження до кімнатної температури одержували атомово чистою поверхню Si(111)  $7 \times 7$ .

Нанесення Ni чистотою 99,9% на поверхню монокристалу кремнію Si(111) проводилося методом термічного напорошення. Кювета з вольфрамового дроту, яка містила навіску нікелю, знаходилася на відстані близько 7 см від поверхні пластини. Струм через спіраль з вольфраму був  $y$  5 А (1450°C) впродовж всього часу нанесення. Температура під час нанесення контролювалася за допомогою оптичного пірометра. Були одержані зразки через 1, 3 і 5 секунд нанесення. З метою вивчення властивостей плівок частина з них була відпалена при температурі 1200°C протягом 30 с.

Нанесення металу на кремнійові пластини проводилося без нагріву або охолодження пластини. Робочий вакуум протягом всього експерименту підтримувався на рівні не менше, ніж  $2.0 \cdot 10^{-7}$  Па.

Морфологічні особливості поверхні наноструктур досліджувалися на тунельному мікроскопі JSPM-4500/4610 (JEOL) в режимі сталого струму.

## 3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Однією з важливих характеристик для аналізу поверхнево нанесених наноструктур є субшерсткість, яка відноситься до наного-

метрії покриття і визначає його важливі експлуатаційні властивості, зокрема, зносостійкість, міцність, хемічну стійкість та інші властивості. Субшерсткість визначається за допомогою прецизійних метод та засобів дослідження, таких як сканувальна зондова мікроскопія з атомовою роздільною здатністю. Природа субшерсткості визначається внутрішньою структурою твердого тіла, її дефектами та процесами взаємодії поверхні з навколишнім середовищем. В результаті збільшення часу напорошення параметри початкової субшерсткості можуть змінюватися внаслідок релаксаційних процесів в структурі, що супроводжується процесами росту та трансформації кластерів. При цьому відбувається сегрегація елементів до поверхні, змінюючи електронну структуру та властивості поверхні.

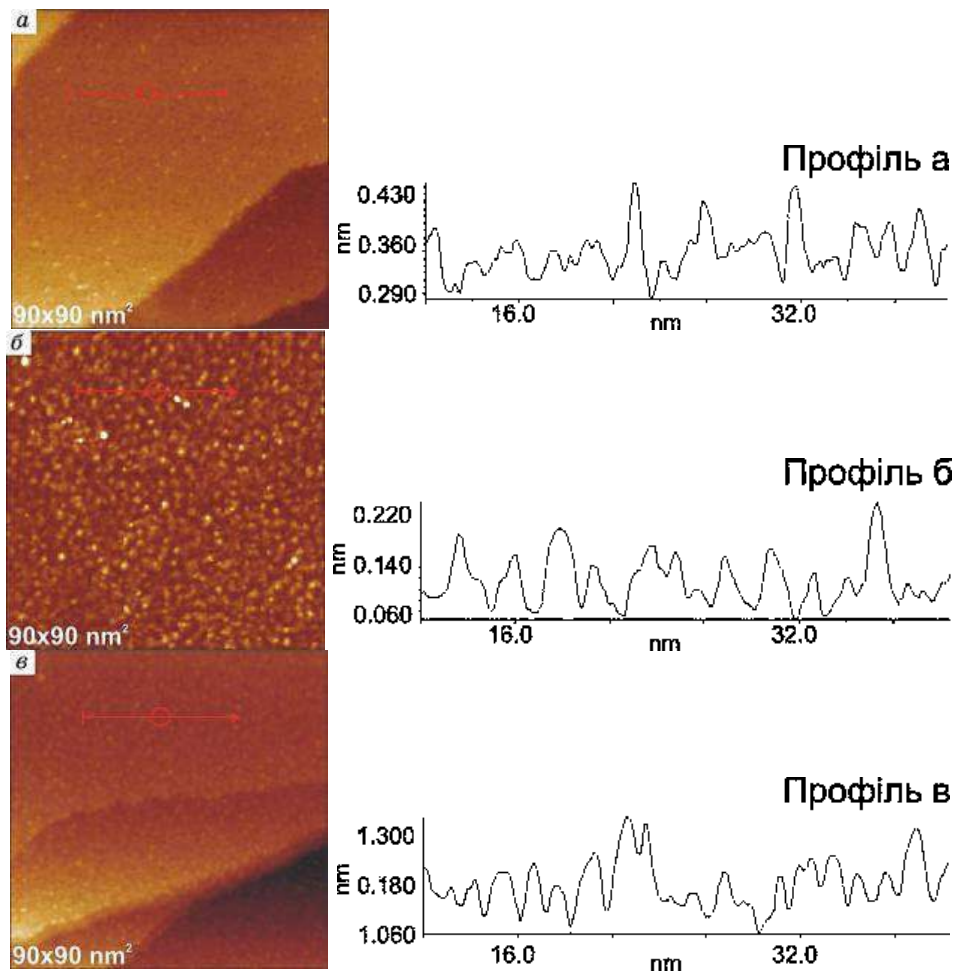
Термін субшерсткість вживають для дуже гладких поверхонь, шерсткість яких відноситься до нанометрового масштабу. Вона описує найтонші деталі реальної поверхні. Вивчення субшерсткості дає нове розуміння теорії тертя, змащування і зношування [3].

На СТМ-зображеннях поверхні Si(111) після осідання Ni протягом 1, 3 та 5 с спостерігаються наночастинки, які не мають кристалічної огранки (рис. 1, *a*, *b*, *c*). Масиви цих частинок характеризуються широким розкидом за геометричними розмірами при різних стадіях нанесення. Висота поверхневого профілю не перевищує 0,3 нм, а латеральний розмір кластерів менше 3 нм (профілі 1 *a*, *b* та *c*). Така форма є характерною для рідких крапель металу, які сплющуються при зіткненні з підложжям [4]. На рисунку 1, *a*, *b* та *c* можна побачити, що наночастинки неоднорідно розподілені по поверхні підложжя і утворюють окремі скупчення. На поверхні Si(111) спостерігаються горби і западини, характерні для деформованих поверхонь шаруватих кристалів.

Деформаційні процеси, що спостерігаються при осадженні металів перехідної групи на цю поверхню [5], пов'язані з перебігом хімічних реакцій [6] і з руйнуванням верхніх шарів Si(111) [7].

Після першого напорошення протягом 1 с були одержані знімки, на яких можемо спостерігати поодинокі часткове осадження наночастинок ніклю на поверхню Si(111). Двовимірні кластери на поверхні монокристалу (рис. 2), які, як видно з профілю (рис. 1, *a*), склалися з 2–3 моношарів ніклю, оскільки перепад висот був близьким до 0,8 нм. Наноутворення на поверхні кремнію мають хаотичне розташування та характеризуються розміром від 1,71 до 2,01 нм і висотою біля 0,11 нм (профіль рис. 2).

Осадження ніклю при таких самих технологічних режимах протягом 3 с приводило до формування кластерів, що склалися з 4–5 моношарів металу (рис. 3). Ландшафт поверхні характери-



**Рис. 1.** СТМ-зображення: а) 1 с, б) 3 с, в) 5 с напорошення Ni на поверхню Si(111).<sup>1</sup>

зувався нерівностями до 0,3 нм, що свідчило про майже рівномірне нанесення наночастинок нікелю на поверхню. Як видно з рисунка всі частинки мали близьку до сферичної форму і утворювали кластери, що складаються приблизно з 5–10 наночастинок. Поздовжні розміри частинок знаходилися в межах від 2,01 до 2,32 нм та мали висоту близьку 0,17 нм (профіль — на рис. 3). В межах кластерів наночастинок мали однакову орієнтацію.

Кластери з наночастинок були в цілому випадковим чином орієнтовані на поверхні; при цьому вони мали приблизно однаковий розмір. Заповнення всієї поверхні кластерами уможливило зробити висновок, що перколяційний ефект настає вже після друго-

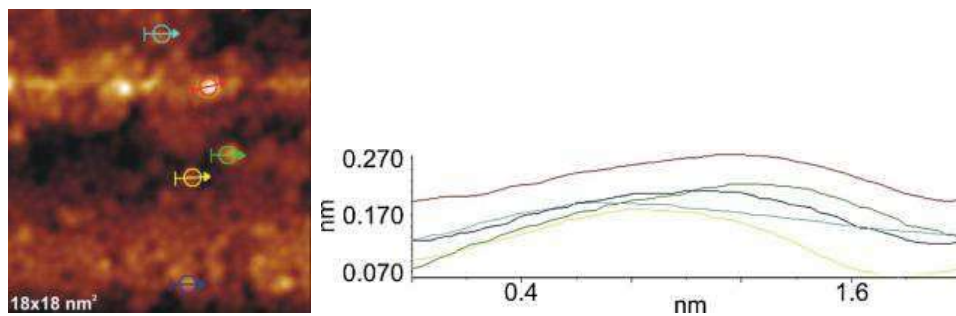


Рис. 2. Наноструктури Ni при напорошенні 1 с на поверхню Si(111).<sup>2</sup>

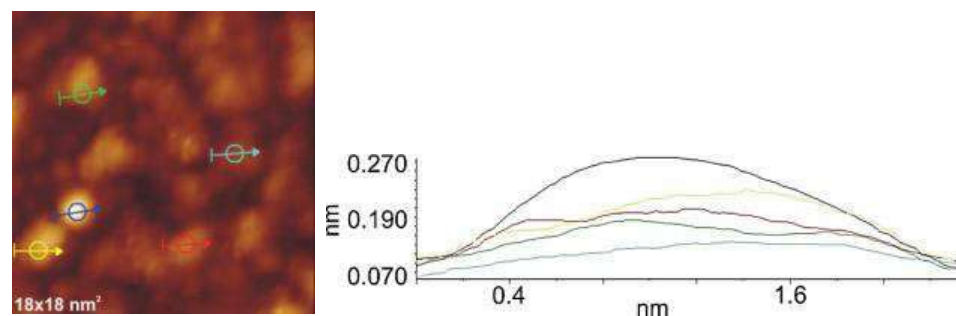


Рис. 3. Наноструктури Ni при напорошенні 3 с на поверхню Si(111).<sup>3</sup>

го напорошення, на відміну від випадку з нанесенням срібла на Si(111), при якому даний ефект не спостерігається [8]. Після третього етапу нанесення (рис. 4) спостерігається збільшення висоти поверхневих профілів майже в два рази у порівнянні з першим нанесенням до 0,27 нм.

При цьому поздовжні та поперечні розміри залишилися практично без істотних змін до 2,01 нм (профіль рис. 4). Товщина поверхнево нанесених наноструктур була близькою до 5–7 моношарів металу.

Для кількісної оцінки субшерсткості були використані такі параметри як  $R_a$ ,  $R_q$ ,  $R_{zjis}$ ,  $R_z$ ,  $S_{ratio}$  — середнє арифметичне абсолютних значень відхилів профілю в межах базової довжини, середньоквадратичне значення відхилів профілю в межах базової довжини, сума середніх абсолютних значень висот п'ятих найбільших виступів профілю і глибин п'ятих найбільших западин профілю в межах базової довжини, різниця між виступами і западинами по десятих точках, співвідношення площ аналізованої області в випадку ідеально рівної поверхні до повної площі поверхні області, що аналізується [9].

Виходячи з наведених знімків (рис. 1 та табл.), можна ствер-

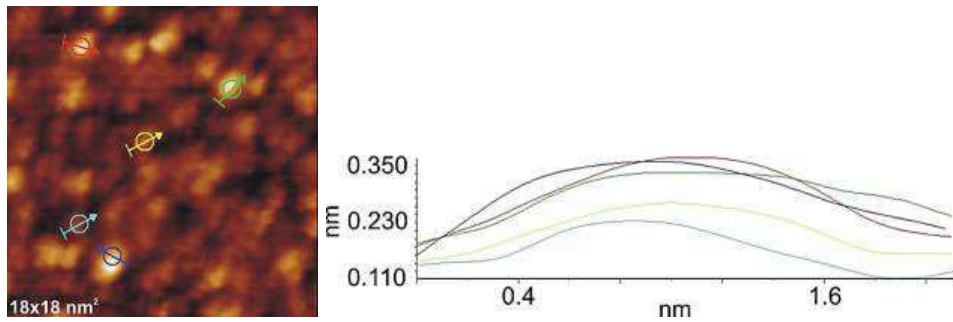


Рис. 4. Наноструктури Ni при напорошенні 5 с на поверхню Si(111).<sup>4</sup>

ТАБЛИЦЯ. Зміна параметрів субшерсткості від часу нанесення Ni на підложжя Si(111).<sup>5</sup>

$t, c$	$R_a, \text{нм}$	$R_q, \text{нм}$	$R_{zjis}, \text{нм}$	$R_z, \text{нм}$	$S_{\text{ratio}}$
1	0,044	0,061	0,494	0,529	1,01
3	0,035	0,045	0,334	0,442	1,00
5	0,058	0,075	0,632	0,749	1,01

джувати, що в інтервалі напорошення від 2–7 моношарів (МШ) металу спостерігається монотонне збільшення параметра  $R_z$  — максимальної різниці між виступами та западинами по десятиох точках. При цьому майже не змінюються параметри  $R_a$  — середнє арифметичне абсолютних відхилень та  $R_q$  — середнє квадратичне значення відхилень профілю за винятком області 4–5 МШ, що відповідає трьом секундам нанесення при якому спостерігається перколяційний ефект, що також підтверджують знімки на рис. 1 і 2.

Очевидно, що має місце істотне зростання розміру кластерів при загальному збереженні тенденції зростання параметра  $R_z$  для останніх двох нанесень, оскільки при першому напорошенні спостерігалось тільки часткове осадження наночастинок ніклю на поверхню Si(111).

Авторами роботи [10] було теоретично показано, що при нанесенні приблизно 15 МШ ніклю на підложжя Si(111) найбільш ймовірно одержати проміжну фазу  $\text{NiSi}_2$  при температурі відпалу у  $476^\circ\text{C}$ . Підвищення температури до  $576^\circ\text{C}$  приводить до формування острівців  $\text{NiSi}_2$  на поверхні монокристалу кремнію. Крім того, в даному інтервалі температур спостерігалось зменшення кількості дефектів, таких як межі домен, та кількості сходинок.

Для дослідження зазначеного явища нами було проведено нагрів першого зразка, що відповідає 2–3 МШ ніклю, до темпера-

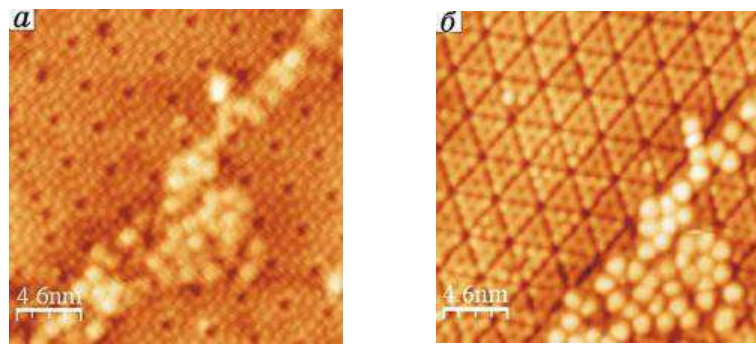


Рис. 5. СТМ-зображення наноострівців Ni на поверхні монокристалу Si(111) після відпалу (при  $T = 1550^{\circ}\text{C}$ ), які одержані при напрузі: а) 2 В; б) -2 В.<sup>7</sup>

тури  $1150^{\circ}\text{C}$  продовж декількох хвилин та його подальше охолодження до кімнатної температури. Були одержані тунельні знімки морфології поверхні (рис. 5, а).

Температурне навантаження привело до десорбції нікелю та часткового відновлення поверхні Si(111), як видно з рис. 5. Наступним етапом було одержання морфології поверхні при зміні знаку напруги до -2 В тієї ж області. На двох знімках (рис. 5) можемо бачити реконструйовану поверхню кремнію, на якій спостерігаються скупчення наночастинок приблизно однакової форми та розміру. Таке розташування є енергетично вигідним, адже при нагріванні поверхні кремнію відбувається рух дислокацій та площин.

Отже, наноострівці могли сформуватися на дефектах внаслідок переміщення площин. Оскільки при даному відпалі не спостерігалася повністю реконструйована поверхня кремнію, можна зробити висновок, що взаємодія моношарових покриттів Ni з під-

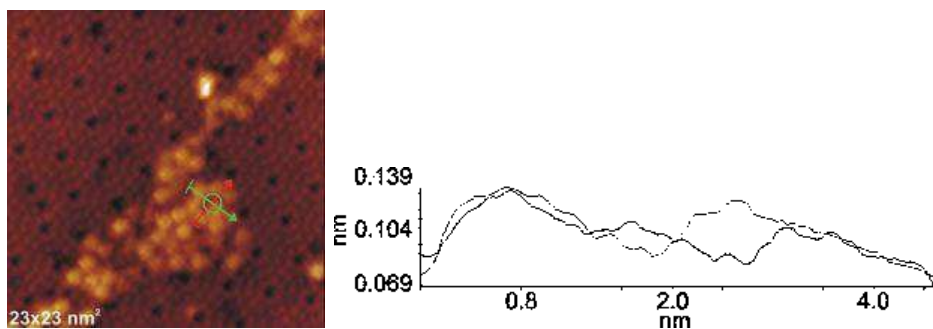


Рис. 6. Нанотворення нікелю на поверхні Si(111) при  $T = 1150^{\circ}\text{C}$ .<sup>6</sup>



ложжям є досить значною.

Наноутворення на поверхні кремнію мали досить невеликий розкид за розмірами та висотою (рис. 6). Довжина складала близько 1,21 нм, а висота наночастинок —  $\approx 0,12$  нм (рис. 6, профіль 1), що відповідає розміру і висотам частинок, які були одержані при нанесенні ніклю на монокристал кремнію продовж 1 с.

Швидше за все, під час першого напорошення морфологія поверхні складалася з наночастинок ніклю, які були хаотично розподілені на поверхні (характерно для рідких крапель металу), що сплющуються при зіткненні з підложжям.

Після нагріву зразка до  $1150^{\circ}\text{C}$  та його подальшого охолодження до кімнатної температури частинки ніклю сформувалися в острівці за рахунок температурного дрейфу площин монокристалу та, скоріше за все, як було описано вище, утворилася проміжна фаза  $\text{NiSi}_2$ .

В цілому утворення силіцидів перехідних металів на монокристалічних поверхнях є важливою проблемою для мікроелектроніки. Серед багатьох цікавих технологічних властивостей можна відзначити їх важливість у зв'язку з утворенням роздільчої межі фаз кремній–силіцид у контакті Шоттки [11].

#### 4. ВИСНОВКИ

Досліджено механізм формування нанорельєфу ніклю на поверхні кремнію (площина (111)) при термічному випаровуванні у вакуумі. При одержанні картини нанорельєфу поверхні, після нанесення, кожен етап трансформації було зафіксовано. Під час першого циклу напорошення нікель утворює острівці висотою близько 0,11 нм, тобто спостерігається часткове осадження металу на поверхню Si(111). Після збільшення часу нанесення до трьох секунд спостерігається перколяційний ефект; при цьому наночастинки ніклю повністю покривають кремнійове підложжя, що відповідає 4–5 МШ ніклю.

Встановлено, що наноутворення мають близьку до сферичної форму і утворюють кластери, які складаються приблизно з 5–10 наночастинок ніклю. Дана форма є характерною для рідких крапель металу, що сплющуються при зіткненні з підложжям. При збільшенні часу напорошення до 5 с спостерігається збільшення висоти наночастинок майже в два рази; при цьому поздовжні та поперечні розміри залишилися майже без істотних змін. Одержані в роботі моношарові структури ніклю задовільно описуються в рамках моделю електронного вирощування.

Встановлено параметри субшерсткості  $R_a$ ,  $R_q$ ,  $R_{zjis}$ ,  $R_z$ ,  $S_{ratio}$  для трансформованих поверхонь та їх залежності від технологічних параметрів нанесення. Показано, що має місце зростання розміру

кластерів при загальному збереженні тенденції зростання максимальної різниці між виступами та западинами по десятиох точках для двох останніх нанесень, адже при напорошенні протягом 1 с має місце часткове осадження ніклю на монокристал кремнію.

Встановлено сильну взаємодію моношарових покриттів Ni з підложжям. Після значного прогріву поверхні спостерігається часткова десорбція ніклю. Одержані наноструктури після температурного навантаження утворюють проміжну фазу NiSi<sub>2</sub>.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. H. Liu, Y. F. Zhang, D. Y. Wang, M. H. Pan, J. F. Jia, and Q. K. Xue, *Surf. Sci.*, **571**, Nos. 1–3: 5 (2004).
2. Z. Y. Zhang, Q. Niu, and C. K. Shih, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, No. 24: 5381 (1998).
3. M. I. Petrokovets, N. K. Myshkin, and S. A. Chizhik, *J. Frict. Wear*, **18**, No. 2: 7 (1997).
4. M. V. Gorohov, V. M. Kozhevin, D. A. Javsin, and S. A. Gurevich, *Zh. Tekhn. Fiz.*, **78**: 46 (2008) (in Russian); М. В. Горохов, В. М. Кожевин, Д. А. Явсин, С. А. Гуревич, *ЖТФ*, **78**: 46 (2008).
5. A. P. Bakhtinov, V. N. Vodoryanov, Z. D. Kovalyuk, V. V. Netyaga, and O. S. Litvin, *Fiz. Tekhn. Polupr.*, **44**, No. 2: 180 (2010) (in Russian); А. П. Бахтинов, В. Н. Водопьянов, З. Д. Ковалюк, В. В. Нетяга, О. С. Литвин, *ФТП*, **44**, No. 2: 180 (2010).
6. I. T. McGovern, J. F. McGiff, G. L. Hughes, A. McKinley, R. H. Williams, and D. Norman, *Vacuum*, **33**, Nos. 10–12: 607 (1983).
7. M. Eddrief, Y. Wang, V. H. Etgens, D. H. Mosca, J.-L. Maurice, J. M. George, A. Fert, and S. Bourgognou, *Phys. Rev. B*, **63**, No. 2: 944281 (2001).
8. V. L. Karbivskyy, L. I. Karbivska, and V. A. Artemyuk, *Nanoscale Res. Lett.*, **11**, No. 69: 1 (2016).
9. V. Kh. Kasiyanenko, V. L. Karbivskyy, V. A. Artemyuk, L. I. Karbovska, S. S. Smolyak, L. P. Klyuenko, A. I. Sobolev, V. E. Lozovyy, Yu. A. Luk'yanenko, and V. K. Nosenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **13**, No. 2: 337 (2015) (in Russian); В. Х. Касияненко, В. Л. Карбовский, В. А. Артемюк, Л. И. Карбовская, С. С. Смоляк, Л. П. Ключенко, А. И. Соболев, В. Е. Лозовой, Ю. А. Лукьяненко, В. К. Носенко, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **13**, вип. 2: 337 (2015).
10. R. Schad, F. Jentzsch, and M. Henzler, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10**: 1177 (1992).
11. W. R. Lambrecht, N. E. Christensen, and P. Blochl, *Phys. Rev. B*, **36**, No. 5: 2493 (1987).

- <sup>1</sup> Fig. 1. STM image after: *a*) 1 s, *б*) 3 s, *в*) 5 s deposition of Ni on Si(111) surface.
- <sup>2</sup> Fig. 2. Ni nanostructures after 1 s deposition on Si(111) surface.
- <sup>3</sup> Fig. 3. Ni nanostructures after 5 s deposition on Si(111) surface.
- <sup>4</sup> Fig. 4. Ni nanostructures after 5 s deposition on Si(111) surface.
- <sup>5</sup> TABLE. Changes of subroughness parameters depending on time deposition of Ni on Si(111) substrate.
- <sup>6</sup> Fig. 6. Ni nanoassemblies on Si(111) surface after annealing ( $T = 1150^{\circ}\text{C}$ ).
- <sup>7</sup> Fig. 5. STM image of Ni nanoislands on Si(111) surface after annealing ( $T = 1550^{\circ}\text{C}$ ) acquired at bias *a*) 2 V or *б*) -2 V.