

## Морфология островковых систем, формирующихся при плавлении сплошных пленок Bi на Ge и SiO<sub>2</sub> подложках

А.П. Крышталь\*, А.А. Миненков, С.С. Джус

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, 61022 Харьков, Украина

(Получено 22.10.2014; в отредактированной форме – 11.03.2015; опубликовано online 25.03.2015)

Приводятся результаты электронно-микроскопического исследования массивов наночастиц, сформированных путем плавления сплошных поликристаллических пленок Bi на аморфных Ge и SiO<sub>2</sub> подложках. Установлено, что в результате самоорганизации при плавлении висмута на инертной SiO<sub>2</sub> подложке формируются островковые структуры с малым разбросом частиц по размерам. Определена связь основных характеристик данных частиц с толщиной исходных пленок. Показано, что плавление висмута на аморфной германиевой подложке приводит к формированию неупорядоченных массивов наночастиц, морфологическая структура которых определяется характером взаимодействия компонентов на границе пленка-подложка.

**Ключевые слова:** Тонкие плёнки, Смачивание, Распад пленки, Сканирующая электронная микроскопия.

PACS numbers: 68.55.J-, 68.08.Bc, 68.37.Hk

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки находят широкое применение в современных технологиях. Это, например, защитные покрытия, магнитные слои для записи информации, элементы микро- и нанoeлектроники. Естественно, что вопросы стабильности таких пленок являются ключевыми для обеспечения работоспособности приборов и устройств на их основе. Конденсированные пленки, как правило, являются существенно неравновесными термодинамическими системами, поэтому, с течением времени или при повышении температуры в такой системе будут происходить, в соответствии с принципом Ле Шателье, релаксационные процессы, приводящие к уменьшению ее избыточной свободной энергии. Одним из проявлений релаксации избыточной свободной энергии нано-дисперсной сплошной пленки является процесс ее распада, который заключается в самопроизвольном превращении ее в систему изолированных кристаллических островков на подложке. Обычно считается, что распад сплошной пленки происходит в два этапа [1, 2, 3]. На начальной стадии происходит формирование пор, преимущественно на тройных стыках и границах зерен [4]. Далее, наблюдается их рост, за счет самодиффузии по поверхности пленок, и коалесценция, приводящая к формированию лабиринтоподобной структуры, что в итоге приводит к распаду на отдельные островки. Последняя стадия является наиболее сложной для описания, в то же время именно на этом этапе происходит формирование массива изолированных островков на подложке [1, 5]. В литературе имеются ограниченные данные об основных характеристиках массивов наночастиц, формирующихся при распаде сплошных пленок, и их взаимосвязи с исходной толщиной пленки. Такие исследования проводились, как правило, для пленок, находящихся на инертных подложках [6, 7, 8]. В то же время, современные пленочные технологии зачастую используют многослойные и многокомпо-

нентные системы. Поэтому представлялось целесообразным дальнейшие исследования массивов наночастиц, формирующихся при распаде сплошных пленок, включая случай, когда вещество пленки взаимодействует с материалом подложки. Естественно, что в последнем случае такие исследования имеют смысл лишь для систем, компоненты которых ограниченно растворимы в твердом состоянии.

В качестве объектов исследования были выбраны пленки Bi, находящиеся на SiO<sub>2</sub> и Ge подложках. В первом случае подложка является инертной по отношению к пленке Bi, а во втором – компоненты системы образуют фазовую диаграмму типа «простая эвтектика» при полной нерастворимости компонентов в твердом состоянии. Температура плавления эвтектики Bi-Ge практически совпадает с температурой плавления чистого висмута. Такой выбор позволяет сравнить характер распада пленки Bi на разных подложках и оценить влияние типа фазовой диаграммы на свойства формирующихся островковых систем.

### 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В соответствии с поставленной задачей были сформированы 2 серии образцов: Bi/SiO<sub>2</sub> и Bi/Ge. Система Bi/SiO<sub>2</sub> препарировалась путем термического испарения и последующей конденсации Bi в вакууме  $3 \times 10^{-6}$  мм.рт.ст на полированные пластины монокристаллического кремния с пленкой оксида толщиной 250 нм. Пластины кремния при помощи специальной маски крепились к протяженному медному блоку со встроенным резистивным нагревателем. При этом испаритель Bi располагался несимметрично по отношению к подложке, что позволяло в одном эксперименте, в абсолютно одинаковых условиях, формировать набор образцов Bi/SiO<sub>2</sub> с непрерывно изменяющейся толщиной пленки Bi. При формировании образцов Bi/Ge, на пластины SiO<sub>2</sub> непосредственно перед осаждением висмута конден-

\* [aleksandr.p.kryshstal@univer.kharkov.ua](mailto:aleksandr.p.kryshstal@univer.kharkov.ua)

сировалась 40-50 нм пленка германия. Все пленочные системы формировались при комнатной температуре подложки и затем без нарушения вакуума нагревались до температуры плавления висмута. Время нагрева при этом составляло  $\approx 30$  минут, температура подложки контролировалась с помощью хромель-алюмелевых термопар. После охлаждения образцы извлекались на воздух и исследовались с использованием растрового электронного микроскопа Jeol JSM-840.

На основании электронно-микроскопических снимков определялись основные характеристики ансамблей островков, формирующихся в результате твердофазного распада и последующего плавления пленок Вi. Углы смачивания островками подложек измерялись методом наклонного наблюдения в растровом микроскопе [9]. Массовая толщина пленок висмута определялась путем интегрирования гистограмм распределения частиц по размерам, в предположении отсутствия взаимной растворимости компонентов.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены характерные электронно-микроскопические снимки пленки висмута после плавления на  $\text{SiO}_2$  и Ge подложках. Видно, что независимо от материала подложки пленка висмута после плавления распадается на изолированные островки с формой сферического сегмента. Контактный угол взаимодействия для системы  $\text{Bi/SiO}_2$  составил  $137 \pm 5$  град (рис. 1в).

Определить равновесный угол смачивания для системы  $\text{Bi/Ge}$  затруднительно: для разных частиц, и даже для одной и той же частицы, измеряемый угол варьируется в диапазоне 60-90 градусов (рис. 1г). Частично такой разброс может быть объяснен эффектом гистерезиса смачивания. При плавлении пленки формирование островков происходило путем отекания жидкой фазы с ранее смачиваемой поверхности германия. В этом случае упругая деформация подложки силами поверхностного натяжения жидкости приводит к скачкообразному изменению периметра смачивания и, соответственно, контактных углов. В тоже время, разница между углами натекания и оттекания, как правило, не превышает нескольких градусов. Поэтому наблюдаемый разброс углов смачивания в системе  $\text{Bi/Ge}$ , вероятно, кроме эффекта гистерезиса смачивания включает и другие механизмы, связанные с особенностями взаимодействия между жидкой фазой и Ge подложкой.

Необходимо отметить совершенно разную морфологию островковых пленок, формирующихся при плавлении висмута на инертной и взаимодействующей подложках. Так, на рис. 1а и рис. 1б представлены изображения пленки висмута толщиной  $\approx 24$  нм расплавленной на  $\text{SiO}_2$  и Ge подложках. Видно, что в первом случае пленка состоит из примерно одинаковых островков размером  $\approx 400$  нм, в то время как для системы  $\text{Bi/Ge}$  наряду с частицами размером 500-700 нм присутствуют частицы, размер которых более чем в 100 раз превышает толщину исходной пленки и достигает 3 мкм. Указанное различие

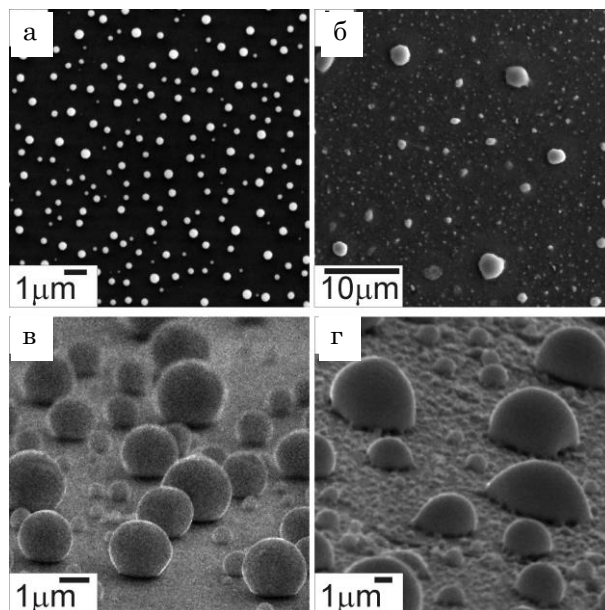


Рис. 1 – Электронно-микроскопические снимки островковых систем, сформировавшихся в результате плавления пленок висмута на  $\text{SiO}_2$  (а, в) и Ge (б, г) подложках. Массовая толщина пленок: а, б, г –  $\approx 24$  нм, в –  $\approx 200$  нм

хорошо видно и из гистограмм распределения площади поверхности частиц  $NS(R)$  по размерам (рис. 2). Так, для островковых систем  $\text{Bi/SiO}_2$  наблюдается один достаточно узкий максимум, и его положение не зависит от типа функций распределения; максимумы распределения числа частиц  $N(R)$ , площади их поверхности  $NS(R)$  и объема  $NV(R)$  совпадают. В системе  $\text{Bi/Ge}$  наблюдается бимодальное распределение частиц по размерам (рис. 2б). При этом основной объем пленки как раз сосредоточен в частицах большего размера, представляющих второй максимум.

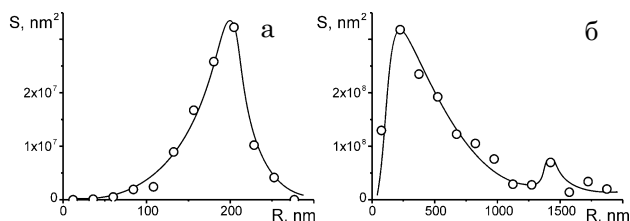


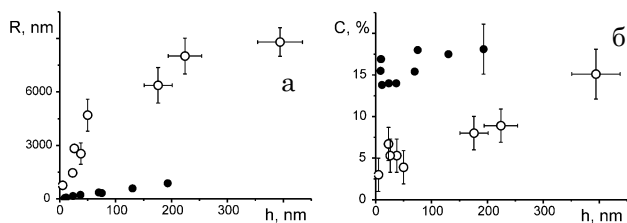
Рис. 2 – Распределение площади островков по размерам в системе  $\text{Bi/SiO}_2$  (а) и  $\text{Bi/Ge}$  (б) при исходной толщине пленок висмута 24 нм

В результате проведенных исследований построены зависимости коэффициента заполнения подложки (рис. 3б) и наиболее вероятного размера частиц, в котором сосредоточен объем пленки (рис. 3а) от массовой толщины пленки висмута.

Видно, что для системы  $\text{Bi/SiO}_2$ , наиболее вероятный размер частиц  $R$  (рис. 3а) в первом приближении линейно возрастает с увеличением массовой толщины. При этом коэффициент заполнения подложки  $C$  практически не зависит от исходной толщины пленки (рис. 3б).

В случае плавления пленки висмута на германиевой подложке, размер частиц, в которых сосредоточен основной объем пленки  $R_v$ , нелинейно зависит от ее толщины. В области малых толщин, коэффициент

пропорциональности между толщиной пленки и размером частиц  $R_v$  составляет  $\approx 100$ , в то время как для системы Bi/SiO<sub>2</sub> он не превышает 6. При этом коэффициент заполнения также растет с увеличением толщины пленки (рис. 3б).



**Рис. 3** – Зависимость наиболее вероятного размера частиц  $R$  (а) и коэффициента заполнения подложки  $C$  (б) от массовой толщины пленки  $h$  (● – Bi/SiO<sub>2</sub>, ○ – Bi/Ge)

Для описания наблюдаемых изменений морфологической структуры пленок при плавлении удобно воспользоваться термодинамическим подходом, предложенным в работе [10] и далее развитым в работе [1]. В предположении распада пленки толщиной  $h$  на массив равновеликих островков с радиусом  $R$  и контактным углом  $\Theta$  получено выражение определяющее взаимосвязь между указанными величинами:

$$\frac{R}{h} \geq \frac{3 \cdot \sin \Theta}{1 - \cos \Theta + f/\sigma}, \quad (1)$$

Здесь  $\sigma$  – удельная поверхностная энергия вещества пленки,  $f$  – избыточная энергия пленки. В работе [4] было показано, что данное выражение удовлетворительно описывает экспериментальные данные по распаду сплошных пленок Bi, Sn на Si подложках, и установлено, что при формировании островковых наноструктур на подложке при плавлении-кристаллизации пленок определяющим является стремление к уменьшению поверхностной энергии системы пленка-подложка, связанной с границами раздела пленка-подложка и пленка-вакуум. Если принять, что угол смачивания  $\Theta$  не зависит от толщины пленки, то из выражения (1) получается функциональная связь между радиусом островков и толщиной пленки  $R \sim h$ , что и наблюдается для системы Bi/SiO<sub>2</sub> (рис. 3а). Из этой зависимости также следует функциональная связь между радиусом островков и их плотностью, а именно  $R \sim (1/N)^{1/2}$ . Поскольку коэффициент заполнения связан с плотностью частиц соотношением  $K \sim NR^2$ , то с учетом связи величин  $N$  и  $R$  между собой следует, что коэффициент заполнения подложки является постоянной величиной. Этот результат находит экспериментальное подтверждение для системы Bi/SiO<sub>2</sub>, для которой  $C$  практически не изменяется для всех исследованных образцов (рис. 3б). Приведенные оценки показывают, что процесс распада сплошной пленки Bi на SiO<sub>2</sub> подложке удовлетворительно описывается в рамках термодинамической модели.

Применение термодинамики для описания характеристик массивов частиц, формирующихся при плавлении сплошной пленки Bi на Ge подложке затруднительно. Это связано, в первую очередь, с тем, что в данном случае формируются разупорядоченные массивы, особенно в области малых толщин пленок, разброс частиц по размерам достигает нескольких порядков по величине. В тоже время, полученные эксперименталь-

ные данные не противоречат используемой модели. Так, уменьшение контактного угла, согласно (1), приводит к росту размера частиц при фиксированной толщине пленки. Это отчетливо видно из приведенных гистограмм (рис. 2) для пленки Bi одинаковой толщины, расплавленной на SiO<sub>2</sub> и Ge подложках. При увеличении толщины пленки разброс частиц по размерам уменьшается, и для толщин более  $\approx 300$  нм, массивы частиц можно рассматривать, хотя и очень приближенно, как моноразмерные. Подстановка усредненного значения  $\Theta = 75^\circ$  в выражение (1) с учетом величины  $f/\sigma$  рассчитанной согласно методике [4] при  $C = 15\%$ , дает величину  $R/h \approx 16$ . Эта оценка удовлетворительно коррелирует с экспериментально измеряемым значением для данной толщины пленки –  $R/h \approx 22$ .

Нелинейность зависимости  $R(h)$  в области малых толщин обусловлена появлением микрометровых частиц, по сути и определяющих положение максимума на  $NV(R)$  гистограммах. При этом коэффициент заполнения подложки имеет аномально низкое значение  $\approx 5\%$ . Механизм формирования таких частиц не может быть объяснен в рамках существующих механизмов распада пленок и требует дальнейших исследований. Однако, определяющую роль в этом случае, вероятно, играет характер взаимодействия компонентов на границе раздела пленка-подложка. При плавлении сплошной пленки Bi на SiO<sub>2</sub> подложке, ее распад на отдельные островки происходит еще в твердой фазе, и последующее плавление такой пленки приводит лишь к формированию сферической формы островков, облегчая, таким образом, корректное определение их интегральных характеристик. В системе Bi/Ge формирование жидкой фазы на границе раздела пленка-подложка возможно при температурах меньших эвтектической, что интенсифицирует процесс взаимодействия и сопровождается кристаллизацией аморфного Ge, подобно наблюдаемому ранее для системы Au-Ge [11], имеющей также фазовую диаграмму эвтектического типа. Следовательно, при достижении температуры эвтектики и полного плавления частиц висмута различие в поверхностных энергиях кристаллического и аморфного германия может влиять на величину контактного угла в системе и, соответственно, на кинетику формирования массива островков на Ge подложке. Косвенным подтверждением этому служит наблюдаемый разброс углов смачивания в системе Bi/Ge (рис. 1г).

Таким образом, в работе в широком диапазоне размеров исследовано формирование островковых структур вследствие самоорганизации при плавлении пленок Bi на Ge и SiO<sub>2</sub> подложках и определена связь их основных характеристик с толщиной исходных пленок. Установлено, что коэффициент заполнения подложки и наиболее вероятный размер частиц, формирующихся при плавлении пленки висмута на инертной подложке, удовлетворительно описываются в рамках существующей термодинамической модели. Показано, что характер взаимодействия компонентов кардинальным образом влияет на формирование островковой структуры при плавлении висмута на аморфной германиевой подложке.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Дукарову Сергею Валентиновичу за плодотворную дискуссию и ценные замечания.

## Morphology of Islet Systems Formed During Melting of Continuous Bi Films on Ge and SiO<sub>2</sub> Substrates

A.P. Kryshstal, A.A. Minenkov, S.S. Dzhus

V.N. Karazin Kharkiv National University, 4, Svobody Sq., 61022 Kharkov, Ukraine

The results of electron microscopic studies of arrays of nanoparticles formed by melting of solid polycrystalline Bi films on amorphous Ge and SiO<sub>2</sub> substrates are presented. It has been shown that the islet structure with a small spread of particle size has formed as a result of self-organization during the melting of bismuth on an inert SiO<sub>2</sub> substrate. The connection between the basic characteristics of these particles and the thickness of the initial films were determined. It has been shown that melting of bismuth on the amorphous germanium substrate leads to formation of disordered arrays of nanoparticles. The morphological structure of these ones depends on the nature of interaction between the components of the film-substrate interface.

**Keywords:** Thin films, Wetting, Film agglomeration, Scanning electron microscopy.

## Морфологія острівцевих систем, що формуються при плавленні суцільних плівок Bi на Ge та SiO<sub>2</sub> підкладках

О.П. Кришталь, О.О. Міненко, С.С. Джус

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, пл. Свободи, 4, 61022 Харків, Україна

Наводяться результати електронно-мікроскопічного дослідження масивів наночастинок, сформованих шляхом плавлення суцільних полікристалічних плівок Bi на аморфних Ge і SiO<sub>2</sub> підкладках. Показано, що в результаті самоорганізації при плавленні вісмуту на інертній SiO<sub>2</sub> підкладці формуються острівкові структури з малим розкидом частинок за розміром, і визначено зв'язок їх основних характеристик з товщиною вихідних плівок. Встановлено, що плавлення вісмуту на аморфній германієвій підкладці призводить до формування неупорядкованих масивів наночастинок, морфологічна структура яких визначається характером взаємодії компонентів на межі плівка-підкладка.

**Ключові слова:** Тонкі плівки, Змочування, Розпад плівки, Сканувальна електронна мікроскопія.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРЫ

1. D.J. Srolovitz, M.G. Goldiner, *JOM-US* **47** No 3, 31 (1995).
2. C. Schrank, C. Eisenmenger-Sittner, E. Neubauer, H. Bangert, A. Bergauer, *Thin Solid Films* **459**, 276 (2004).
3. J. Petersen, S.G. Mayr, *J. Appl. Phys.* **103**, 023520 (2008).
4. S.V. Dukarov, S.I. Petrushenko, V.N. Sukhov, I.G. Churilov, *Probl. At. Sci. Tech.* **1(89)**, 110 (2014).
5. W. Kan, H. Wonga, *J. Appl. Phys.* **97**, 043515 (2005).
6. A.P. Kryshstal, *Appl. Surf. Sci.* **321**, 548 (2014).
7. G.R. Carlow, R.J. Barel, M. Zinke-Allmang, *Phys. Rev. B* **56**, 12519 (1997).
8. A.P. Kryshstal, N.T. Gladkikh, R.V. Sukhov, *Appl. Surf. Sci.* **257**, 7649 (2011).
9. N.T. Gladkikh, S.P. Chizhik, V.I. Larin, L.K. Grigoryeva, S.V. Dukarov, *Phys. Chem. Mech. Surf.* **4(11)**, 3465 (1987).
10. Я.Е. Гегузин, Ю.С. Кагановский, В.И. Кибец, Н.А. Макаровский, *ФММ* **39** № 6, 1205 (1975) (Ya.Ye. Geguzin, Yu.S. Kaganovskiy, V.I. Kibets, N.A. Makarovskiy, *FMM* **39** No 6, 1205 (1975)).
11. A.P. Kryshstal, R.V. Sukhov, A.A. Minenkov, *J. Alloy. Compd.* **512**, 311 (2012).