

УДК: 538.975
PACS: 61.66Dk

Формирование наноразмерных островковых систем Sn на с-подложке с использованием конденсированных пленок

А.П. Крышталь

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,
Харьков 61077, пл. Свободы 4*

Приводятся результаты сравнительных исследований островковых систем олова массовой толщиной 2-24 нм на аморфной углеродной подложке, формирующихся по механизму пар-жидкость, и пар-кристалл с последующим плавлением пленок. Показано, что в случае плавления – кристаллизации, образующиеся островковые системы характеризуются одномодальным распределением островков по размерам при массовой толщине пленок до 9 нм. Полученные экспериментальные данные о распределении частиц, их плотности, коэффициенте заполнения и связи наиболее вероятного размера островков с массовой толщиной позволяет прогнозируемо формировать островковые системы с необходимыми характеристиками.

Ключевые слова: Морфология, плавление, пленка, олово

Наведено результати порівняльних досліджень острівцевих систем олова масової товщиною 2-24 нм на аморфній вуглецевій підкладці, які формуються за механізмом пара-рідина, і пара-кристал з наступним плавленням плівок. Показано, що у разі плавлення – кристалізації острівцеві системи, що утворюються характеризуються одномодальним розподілом частинок за розмірами при масовій товщині плівок до 9 нм. Отримані експериментальні дані щодо розподілу частинок, їх щільності, коефіцієнту заповнення та зв'язку найбільш вірогідного розміру острівців із масовою товщиною дозволяють прогнозувати формувати острівцеві системи з необхідними характеристиками.

Ключові слова: Морфологія, плавлення, плівка, олово

The results of comparative studies of tin island systems (with mass thickness of 2-24 nm) on an amorphous carbon substrate, formed by (i) the vapor-liquid condensation mechanism and (ii) condensation into crystal films with subsequent melting are presented. It is shown that in the case of melting - crystallization, the island systems being formed are characterized by unimodal distribution of particles over the size up to a mass thickness of the films of 9 nm. The experimental data on the distribution of particles, their number density, substrate coverage and the relation of the probable size of the islands with a film mass thickness allows one to predictably generate island systems with the necessary characteristics.

Keywords: Morphology, melting, film, tin

Введение

В связи с потребностями нанofизики и нанотехнологии в последние годы актуальна проблема создания островковых наноразмерных систем на твердых поверхностях с наперед заданными свойствами.

Одним из путей решения этой проблемы является формирование частиц на твердой поверхности путем вакуумной конденсации в жидкую фазу с последующей кристаллизацией [1, 2]. Такой подход применим, если конденсация материала на соответствующей подложке происходит по механизму Фольмера-Вебера, то есть путем образования из пересыщенного пара зародышей жидкой фазы и их последующего роста. Накопленные в этом направлении данные показывают, что основная сложность связана с обеспечением одномодального распределения частиц по размерам.

В тоже время еще в работе [3] было обнаружено,

что система из изолированных наноразмерных островков на твердой поверхности с достаточно узким распределением их по размерам формируется в результате плавления-кристаллизации сплошных поликристаллических пленок, если вещество пленки не смачивает подложку. В этом направлении имеются лишь отдельные разрозненные исследования, при этом часть из них посвящена не непосредственно созданию наноразмерных систем, а процессам, происходящим при плавлении – диспергировании сплошных пленок на несмачиваемых подложках [4, 5].

Исходя из этого, были проведены сравнительные исследования островковых систем, формирующихся в идентичных условиях как при конденсации через жидкую фазу, так и при плавлении конденсированных пленок.

Объекты и методика исследований

В качестве объекта исследования были выбраны

островковые системы олова на аморфной углеродной подложке. Указанный выбор обусловлен прежде всего тем, что олово практически не смачивает углеродную подложку (угол смачивания $\sim 130^\circ$), а также методическими соображениями, связанными с относительно малой температурой плавления олова ($t_{пл.} \sim 231^\circ\text{C}$), что позволяет формировать островковые системы на его основе на C/NaCl подложках как при конденсации в жидкую фазу, так и при плавлении кристаллических пленок. Кроме того, благодаря достаточно высокой температуре кипения олова ($t_{кип.} \sim 2500^\circ\text{C}$) практически исключается влияние процесса реиспарения очень малых островков.

Образцы для исследований препарировались в высоковакуумной установке с безмасляной системой откачки при давлении остаточных газов 10^{-7} мм рт. ст.

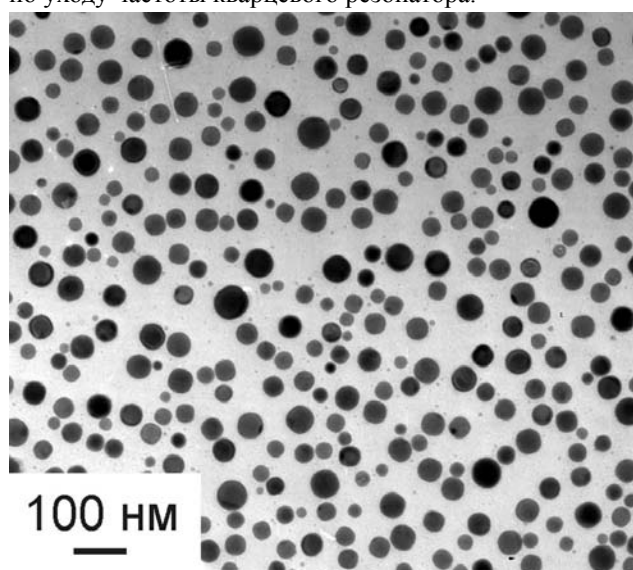
Вакуумная камера содержала два, расположенных параллельно, подложкодержателя, представляющих собой медный блок длиной 100 мм, снабженный резистивным нагревателем. С помощью специальной маски с отверстиями к подложкодержателям крепились свежесколотые кристаллики NaCl, на которые перед конденсацией олова из вольтовой дуги наносился слой углерода толщиной ~ 20 нм. После нанесения углерода одна из подложек охлаждалась до температуры -100°C путем соединения ее с вакуумным стаканом, охлаждаемым жидким азотом, а вторая – нагревалась до температуры $\sim 250^\circ\text{C}$. Температуры контролировались с помощью двух хромель-алюмелевых термопар на каждой из подложек и дополнительно медь-константановой термопарой на охлаждаемой подложке. На приготовленные таким образом подложки из молекулярного пучка, образующегося при термическом испарении олова, чистотой 99.999%, конденсировалась пленка заданной толщины, которая контролировалась по уходу частоты кварцевого резонатора.

Использование протяженных подложкодержателей и испарителя, расположенного возле края подложек, позволяло в одном эксперименте, в абсолютно идентичных условиях, получать пленки различной толщины как при конденсации в кристаллическую фазу на охлаждаемую подложку, так и в жидкую – на нагретую подложку (поскольку температура подложки выше граничной температуры смены механизма конденсации олова на C подложке, составляющей 66°C [6]). После конденсации охлажденная подложка нагревалась выше температуры плавления Sn, в результате чего самопроизвольно формировалась система наноразмерных островков. После охлаждения подложек до комнатной температуры образцы вместе с углеродной пленкой отделялись от кристалликов NaCl путем растворения в дистиллированной воде, вылавливались на медные сеточки, и исследовались с использованием просвечивающего электронного микроскопа ЭМ-125.

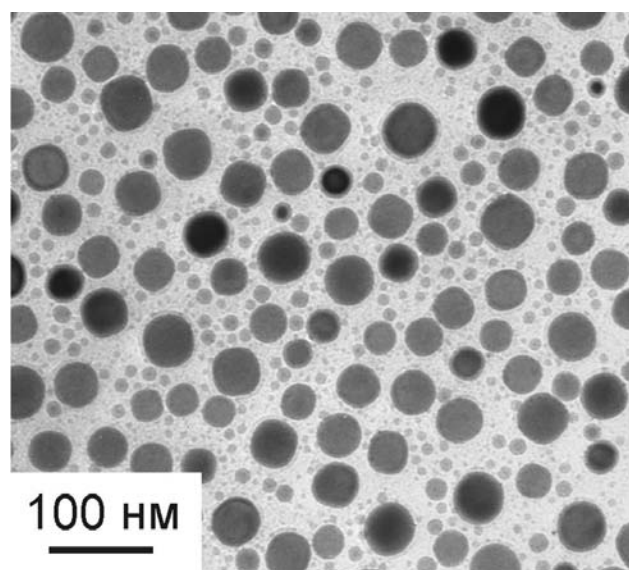
На основании расчетов электронно-микроскопических снимков определялись основные морфологические характеристики островковых систем, а именно, распределение островков по размерам, их плотность, коэффициент заполнения подложки. Интегрирование полученных гистограмм позволяло непосредственно находить массовую толщину пленок. Это использовалось в работе для контроля и сравнения с толщиной, определяемой непосредственно в процессе конденсации при помощи кварцевого резонатора. При расчетах использовалось значение угла смачивания островками подложек 130° [6].

Ниже излагаются основные полученные результаты и приводится их анализ.

Экспериментальные результаты и их обсуждение



а



б

Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки островковых систем Sn/C массовой толщиной ~ 9 нм, сформировавшихся в результате плавления кристаллических пленок Sn (а) и конденсации Sn по механизму пар-жидкость (б).

В результате выполненных исследований были получены количественные данные о распределении частиц по размерам, их плотности в островковых системах, которые сформировались как путем плавления кристаллических пленок олова толщиной 2-24 нм на углеродной подложке, так и путем конденсации его на нагретую до $\sim 250^{\circ}\text{C}$ подложку.

На рис. 1 приведены характерные электронно-микроскопические снимки исследованных островковых систем (снимки приведены в разном масштабе для большей наглядности). Обработка электронно-микроскопических снимков показала, что системы, сформировавшиеся при плавлении - кристаллизации сплошных пленок, и системы, образовавшиеся при конденсации через жидкую фазу, имеют различный характер распределения островков по размерам.

При конденсации через жидкую фазу, в соответствии с имеющимися в литературе данными [1, 2], наблюдается распределение островков по размерам с двумя максимумами (рис. 2б) – присутствует огромное количество мелких частиц, и значительно меньшее количество крупных островков, в которых основной объем (масса) пленки и сосредоточена. Гистограммы, вычисленные для систем, полученных в результате плавления-кристаллизации пленок Sn, характеризуется одним максимумом функции распределения частиц, как по размерам $N(R)$, так и по их объему $V(R)$ (рис. 2а).

Проведенные эксперименты показывают, что в результате плавления-кристаллизации сплошных пленок олова на углеродной подложке самопроизвольно формируются островковые системы с одним максимумом функции распределения островков по размерам вплоть до массовых толщин пленок ~ 9 нм, чему соответствует наиболее вероятный радиус островков ~ 20 нм.

При дальнейшем увеличении толщины морфология пленочной системы существенно изменяется. Об этом убедительно свидетельствует приведенный на рис. 3а характерный электронно-микроскопический снимок после плавления-кристаллизации пленки толщиной более 10 нм. Такие системы характеризуются неупорядоченным распределением островков по размерам и наличием множества малых частиц, размеры которых менее ожидаемых на основе экспериментов по плавлению пленок меньших толщин, и больших островков, сформировавшихся, вероятно, путем коалесценции образовавшихся при распаде толстой пленки частиц. В случае же конденсации пленок по механизму пар-жидкость характер распределения островков качественно не изменяется (рис 3б).

Об этом свидетельствуют также гистограммы таких пленок (рис 4б): имеется два характерных максимума плавно смещающихся в область больших размеров островков. Спад функции $N(R)$ в области малых размеров, вероятно, связан с ограниченными

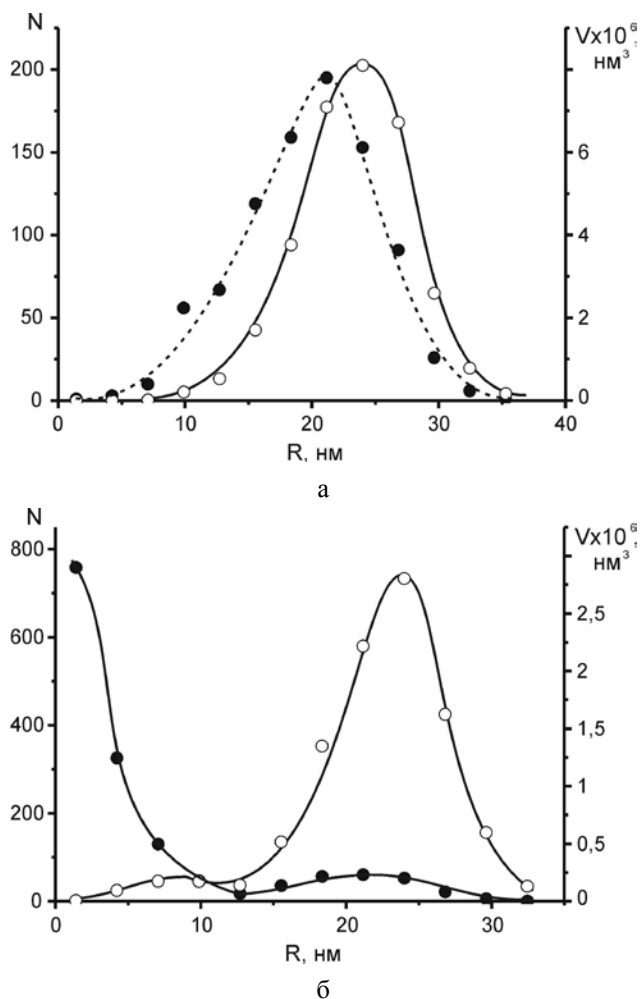


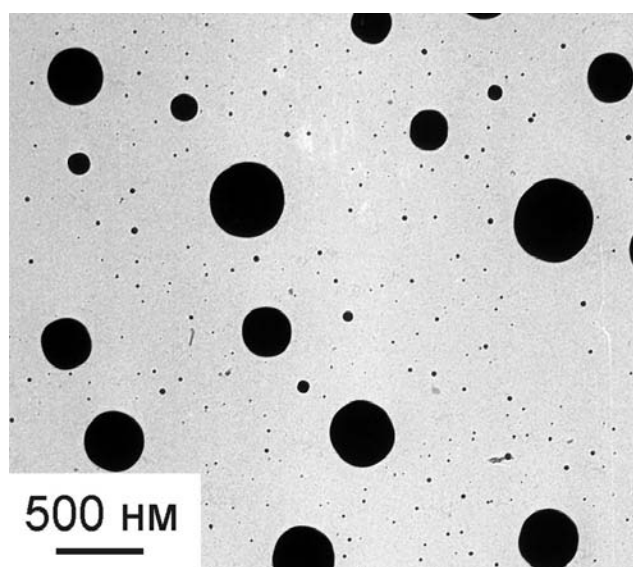
Рис 2. Распределение островков по размерам (●) и по объему (○) для систем, представленных на рис. 1 (а) и (б) соответственно.

возможностями детектирования самых малых частиц на изображениях с меньшим электронно-оптическим увеличением.

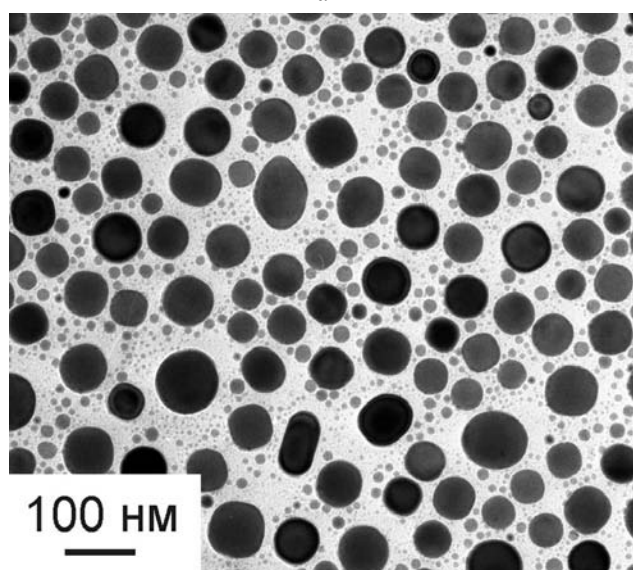
Изменение с толщиной характера распределения островков по размерам связано с их плотностью и вместе с ней определяет коэффициент заполнения подложки островками C , то есть отношение площади проекции островков к общей (рис. 5). Из этого рисунка видно, что для островковых систем, сформировавшихся в результате плавления-кристаллизации пленок, плотность частиц и коэффициент заполнения скачкообразно уменьшаются при толщинах, начиная с которых на функции распределения частиц по размерам появляется второй максимум. На этих же рисунках, для сравнения, приведены полученные зависимости для пленок, сформировавшихся при конденсации олова по механизму пар-жидкость, которые монотонно изменяются при росте массовой толщины пленок.

Такое различие в поведении распределения частиц по размерам, их плотности и коэффициента заполнения для исследованных систем, вероятно, обусловлено следующими обстоятельствами.

В соответствии с имеющимися в литературе данными [1, 2] при конденсации через жидкую



а

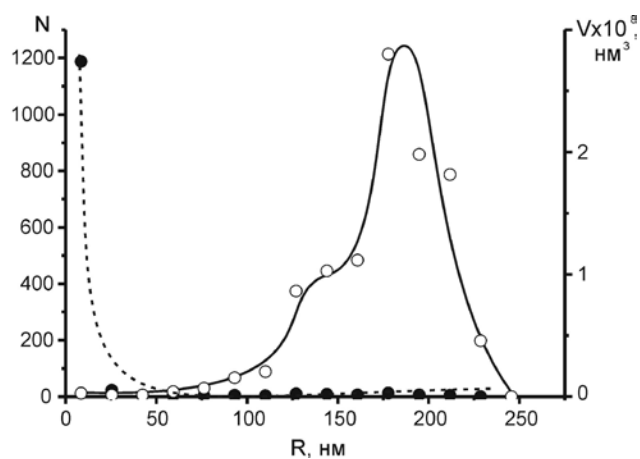


б

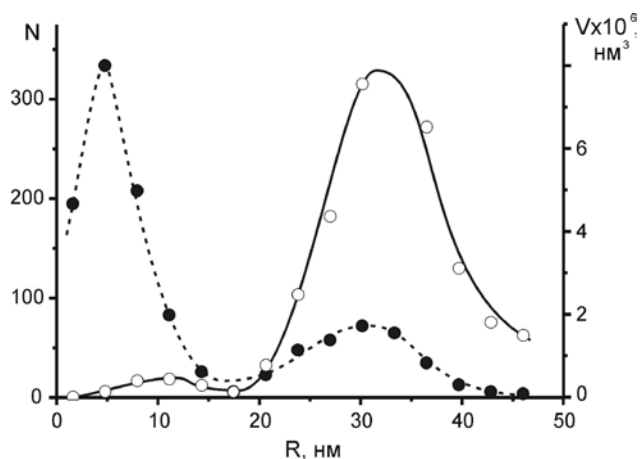
Рис.3. Электронно-микроскопические снимки островковых систем Sn/C массовой толщиной ~20нм, сформировавшихся в результате плавления кристаллических пленок Sn (а) и конденсации Sn по механизму пар-жидкость (б).

фазу при температуре подложки 250°C лишь при очень малых массовых толщинах (~ до 3 нм) наблюдается один максимум на распределении частиц по размерам. С увеличением массовой толщины появляется второй максимум, который одновременно с возрастанием толщины смещается в сторону больших размеров, а положение первого - остается практически неизменным, что, естественно, связано с происходящим одновременно с конденсацией процессом коалесценции, приводящим к уменьшению плотности частиц, росту их размера и, соответственно, к плавному увеличению коэффициента заполнения до теоретически возможного максимума в 55% [2].

При конденсации же на охлаждаемую подложку зародыши конденсированной фазы, в силу понижения



а



б

Рис.4. Распределение островков по размерам (•) и по объему (о) для систем, представленных на рис.3 (а) и (б) соответственно.

температуры плавления малых частиц, лишь на начальной стадии их формирования (то есть до размеров нескольких ангстрем) являются жидкими, в дальнейшем в процессе конденсации они по достижении размера, определяемого размерной зависимостью температуры плавления, кристаллизуются и после этого конденсация происходит непосредственно в кристаллическую фазу. При этом островки, имевшие первоначально сферическую форму, в процессе роста уплощаются, при появлении контакта между ними в силу малости вероятна "жидкоподобная" коалесценция [7], приводящая к их слиянию. По мере дальнейшего зарастания подложки формируется лабиринтная структура, которая, в конечном счете, с ростом толщины переходит в сплошную поликристаллическую пленку.

При нагреве островковых конденсатов в силу малых размеров и соответственно высокой диффузионной активности [9] островки еще до плавления приобретают форму, близкую к сферической; в случае лабиринтной структуры происходит ее разбиение, при этом плотность частиц и коэффициент заполнения лишь незначительно меньше, чем при конденсации на горячую подложку по механизму пар – жидкость. В случае же сплошных пленок их разбиение, вероятно,

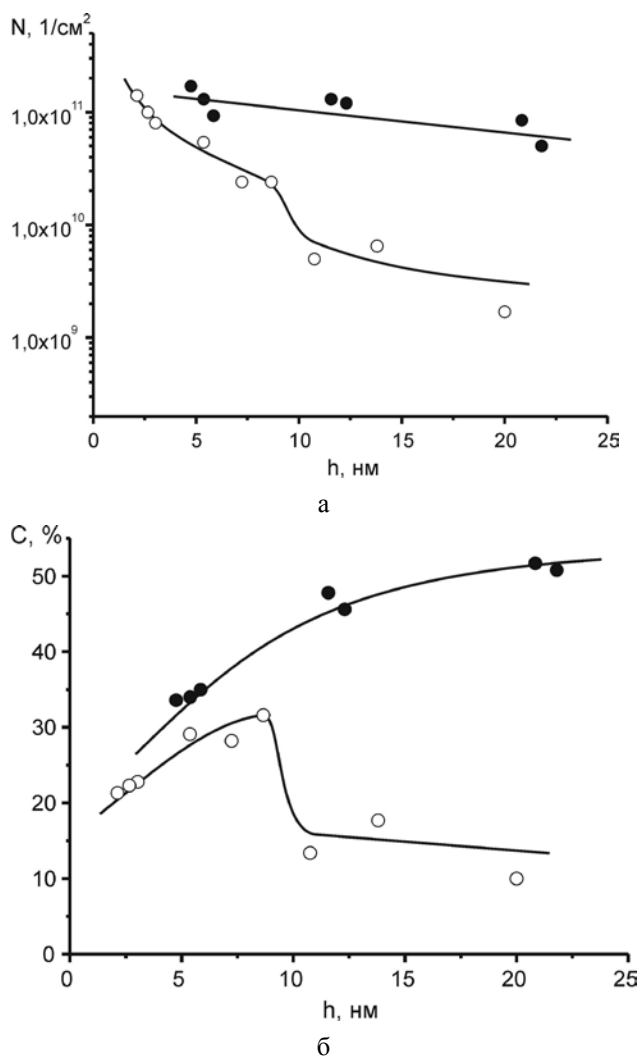


Рис.5. Зависимость плотности островков (а) и коэффициента заполнения (б) от массовой толщины для систем Sn/C, сформировавшихся в результате плавления-кристаллизации пленок Sn (o) и конденсации Sn через жидкую фазу (•)

происходит при температуре близкой к температуре плавления, при этом определяющим является стремление к уменьшению свободной энергии системы пленка-подложка за счет уменьшения поверхностной энергии границ пленка-подложка и пленка-вакуум.

Естественно, что в результате плавления-кристаллизации сплошных пленок будет наблюдаться вследствие действия капиллярных сил существенное уменьшение плотности частиц по сравнению с плотностью частиц при конденсации через жидкую фазу и соответствующее уменьшение коэффициента заполнения.

Для наноразмерных островковых структур при одномодальном распределении их по размерам важно знание степени монодисперсности указанных структур. В качестве критерия степени монодисперсности островковых систем в работе использовался параметр Q , который представляет полуширину на полувысоте максимума функции распределения числа островков по размерам $N(R)$. Таким путем можно охарактеризовать

и проследить за эволюцией распределения частиц по размерам при изменении массовой толщины пленки. Полученная зависимость приведена на рис. 6. Видно, что величина Q слабо возрастает при увеличении толщины и достигает максимума при значении массовой толщины пленки олова около 9 нм. При дальнейшем увеличении толщины пленки характер распада пленки изменяется, и вычисление величины Q становится невозможным. На этом же рисунке для сравнения приведены величины Q , вычисленные для функций распределения объема частиц по размерам $V(R)$ для исследованных в работе систем. Естественно, что величины Q выше для гистограмм $V(R)$ по сравнению с гистограммами $N(R)$. Обращает внимание совпадение величин Q , найденных для систем, формирующихся как при плавлении кристаллических пленок олова, так и при конденсации по механизму пар-жидкость.

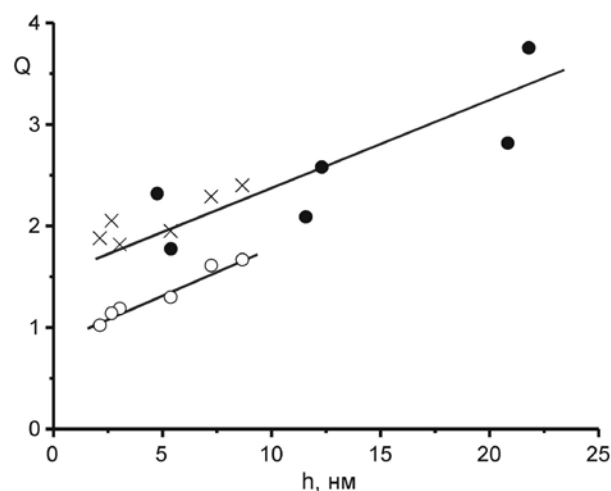


Рис. 6. Размерная зависимость величины Q для исследованных систем (• - механизм пар-жидкость, распределение объема частиц по размерам $V(R)$ и o, X - плавление кристаллических пленок олова, функции $N(R)$ и $V(R)$ соответственно).

Для островковых систем практически важной характеристикой является зависимость наиболее вероятного размера островков, формирующихся при плавлении-кристаллизации, от толщины исходной пленки. Это связано с тем, что основной измеряемой непосредственно в процессе препарирования пленок величиной является именно массовая толщина. Поэтому на основании распределения частиц по объему были вычислены зависимости наиболее вероятного радиуса островков R_{max} от массовой толщины для исследованных систем h (рис. 7). Полученные зависимости в изучаемом интервале толщин имеют практически линейный характер, при этом для случая плавления-кристаллизации $R_{\text{max}} \approx 2,3 h$, а при конденсации в жидкую фазу $R_{\text{max}} \approx 1,4 h$, что согласуется с имеющимися в литературе данными [1]. Такое отличие между полученными зависимостями размера островков от

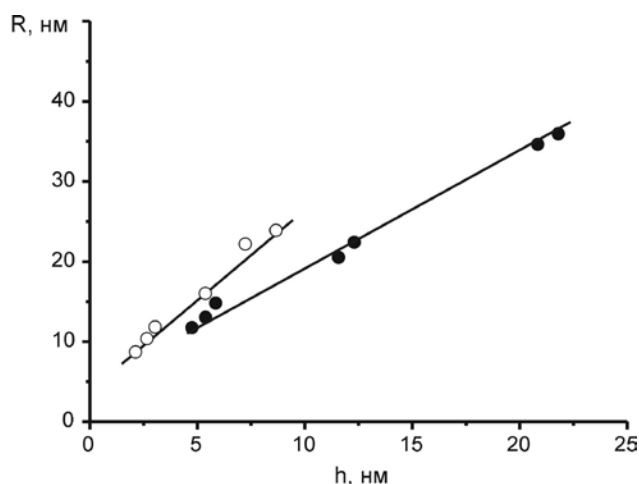


Рис. 7. Зависимость R_{\max} от массовой толщины для исследованных систем (● - механизм пар-жидкость и о - плавление кристаллических пленок олова)

массовой толщины является, как уже отмечалось, следствием того, что при конденсации через жидкую фазу плотность островков значительно больше, чем после плавления-кристаллизации. Естественно, что на соотношение между радиусом островков, формирующихся при плавлении-кристаллизации, и толщиной пленки сказывается также характер смачивания ими подложки.

Очевидное выражение для минимального отношения радиуса островков к толщине исходной пленки h следует из условия равенства свободных энергий пленки на подложке в исходном состоянии и после распада и имеет вид:

$$\frac{R}{h} = \frac{3}{1 - \cos \Theta},$$

где Θ - угол смачивания островками подложки. Подстановка значений угла $\Theta = 130^\circ$ в это выражение дает величину для минимального отношения

$$\frac{R}{h} = 1,82,$$

что несколько меньше значения,

следующего из экспериментальных данных. Это естественно, поскольку пленка на подложке будет распадаться на отдельные изолированные островки, если распад сопровождается выигрышем свободной энергии. В работе [4] для уменьшения свободной энергии системы пленка-подложка при распаде пленки на островковую получено выражение:

$$\Delta F = \left[1 - \cos \Theta + \eta \left(\cos \Theta - \frac{1}{\cos^2 \Theta / 2} \right) \right] \cdot \sigma$$

Здесь η - площадь границы раздела островков-подложка в расчете на 1 см^2 поверхности подложки. Величина η связана с определяемым по электронно-

микроскопическим снимкам при перпендикулярном наблюдении коэффициентом заполнения C очевидным соотношением $\eta = C \cdot \sin^2 \Theta$. С учетом этого и значения для олова $\sigma = 544 \text{ эрг/см}^2$ [10] для уменьшения свободной энергии получается величина $\sim 266 \text{ эрг/см}^2$, которая и ответственна за увеличение отношения R/h .

Выводы

Из изложенных результатов сравнительных исследований островковых наноразмерных систем олова на аморфной углеродной подложке, самопроизвольно формирующихся как при конденсации в жидкую фазу с последующей кристаллизацией, так и в результате плавления-кристаллизации пленок, конденсированных по механизму пар-кристалл, следует, что в случае плавления - кристаллизации, образующиеся островковые системы, характеризуются одномодальным распределением по размерам при массовой толщине пленок до 9 нм.

Экспериментальные данные о распределении частиц, их плотности, коэффициенте заполнения и связи радиусов островков с массовой толщиной для системы, сформировавшейся в результате плавления-кристаллизации пленок олова на углеродной подложке, указывают на возможность создания таким путем островковых систем с необходимыми характеристиками.

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

- Gladkikh N.T., Dukarov S.V., Gabusu P.A. Island size distribution under different substrate temperature and film mass thickness. *Functional materials*, 1, 1, 75 (1994).
- P. Meakin. *Rep. Prog. Phys.* 55, 157 (1992).
- Гладких Н. Т., Зайчик Р. И., Лебедев В. П. и др. В кн. *Поверхностная диффузия и растекание*. М.: Наука, (1969), с.222.
- Vassilev P.G. // *Bulgarian Journal of Physics*, 3, 184 (1976).
- Громов Д.Г., Гаврилов С.А., Редичев Е.Н., Аммосов Р.М. *ФТТ*, 49, 1, 172 (2007).
- Гладких Н.Т., Чижик С.П., Ларин В.И., Григорьева Л.К., Сухов В.Н. *Изв. АН СССР. Металлы*, 5, 196 (1982).
- Pashley D.W. The nucleation, growth, structure and epitaxy of thin surface films. // *Advances in physics*, 14, 55, 327 (1965).
- Гладких Н.Т., Ларин В.И., Усатенко О.В. *Физика и химия обработки материалов*, 2, 96 (1979).
- С. И. Богатыренко, Н. Т. Гладких, А. П. Крышталь, А. Л. Самсоник, В. Н. Сухов. *Физика металлов и металловедение*, 109, 3, 276 (2010).
- Smithells *Metals Reference Book*, 7th Edition. Edited by E. A. Brandes and G. B. Brook, Reed Educational and Professional Publishing Ltd, (1997), 1792p.