

13,12

Кинетика образования и роста критических зародышей в наноструктурных пленках боридов, нитридов и силицидов

© П.И. Игнатенко, Н.П. Иваницын

Донецкий национальный университет,
Донецк, Украина

E-mail: nata_V1975@mail.ru

(Поступила в Редакцию 26 марта 2012 г.
В окончательной редакции 15 мая 2012 г.)

Методами рентгеновской дифрактометрии, электронной микроскопии и вторичной ионной масс-спектрографии исследована кинетика образования и роста критических зародышей в наноструктурных пленках боридов, нитридов и силицидов, выращенных методами ионного осаждения. Получены соотношения, позволяющие не только рассчитывать размер критических зародышей, скорость их образования и роста в пленках, но и прогнозировать эти параметры на основе данных по адгезии, пересыщению и упругим характеристикам выращиваемых фаз.

Работа выполнена при поддержке МОН Украины (проект № 0103U003509).

1. Введение

В настоящее время повышенное внимание исследователей привлекают процессы зародышеобразования наноструктурных пленок боридов, нитридов и силицидов в связи с их широким применением в микро- и оптоэлектронике, а также в приборном машиностроении [1–3]. Накоплен значительный экспериментальный материал по формированию пленочных наноструктур, получаемых различными методами ионного осаждения [4–18], предлагаются механизмы формирования тех или иных структур [19,20] и необходимые условия для образования слоистых и столбчатых наноструктур таких пленок [21–23]. В связи с этим весьма полезными будут сведения о кинетике их формирования. Поэтому в настоящей работе на основе анализа полученных экспериментальных данных рассматривается кинетика образования и роста критических зародышей напыляемых пленок ряда боридов, нитридов и силицидов.

2. Методика эксперимента

Пленки получались методами высокочастотного магнетронного реактивного и неактивного распыления (ВЧМРР, ВЧМНР), ионно-плазменного распыления (ИПР), а также конденсации и ионной бомбардировки (КИБ), различающимися степенью ионизации и энергией ускоряемых ионов (в первых двух методах имеет место небольшая энергия ионов, а в остальных — высокая энергия). Подложками служили монокристаллы (111)Si и поликристаллические пластинки Al и α -Fe. В качестве мишеней взяты Ti и спеченные диски VB_2 , ZrB_2 , TaB_2 . Реактивным газом служил азот, рабочим — Ar^+ . Перед распылением мишени камера откачивалась до давления $5.6 \cdot 10^{-4}$ Па. Давление остаточных газов в напылительной камере составляло 10^{-3} Па.

Фазовый и элементный состав, структура и морфология получаемых пленок изучались методами рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-4, отфильтрованное кобальтовое и медное излучение), электронной микроскопии (УЭМВ-100 АК при ускоряющем напряжении 75 kV) и масс-спектрометрии вторичных ионов (МС-4201 М, Ar^+ с энергией 5 keV и плотностью тока $20 \mu A/mm^2$).

3. Результаты и обсуждение

В предыдущих работах [21–23] было получено выражение для оценки размера кристаллитов наноструктур пленок боридов, нитридов и силицидов и определены необходимые условия для формирования таких пленок. Для проведения кинетического анализа зародышеобразования пленок найдем выражения для зародышей критических размеров x^* и энергии их образования ΔG^* , воспользовавшись соотношениями общего изменения свободной энергии термодинамической системы ΔG_i , полученными в [21] для двумерных и трехмерных кристаллитов,

$$\begin{aligned} \Delta G_2 &= -x^3 n^2 z + \sigma_0 x^2 n^2 + 4\sigma_1 x^2 n, \\ \Delta G_3 &= -x^3 n z + \sigma_0 x^2 + 4\sigma_1 x^2 n, \end{aligned} \quad (1)$$

где

$$z = R_v T \ln P - L \quad (2)$$

характеризует разность между удельной энергией образования формирующейся фазы (β -фазы) и ее удельной упругой энергией L , равной

$$L = 0.5[(x - x_1)/x]^2 E/v. \quad (3)$$

Здесь x, x_1 — соответственно периоды решетки β -фазы до и после ее деформации при сопряжении с решеткой

Параметры наноструктур пленок боридов, нитридов и силицидов

Фаза	Метод напыления	σ_{ad} , J/m ²	$\ln P$	L , GPa	z , GPa	x^* , nm	$J_3(J_2)$, 10 ³⁴ m ⁻³ · s ⁻¹	$R_{col}(R_{str})$, nm/s
TaB ₂	ВЧМНР	0.005	13.3	1.2	0.8	0.52	7.1	1.8
ZrB ₂	ВЧМНР	0.03	12.2	1.0	0.9	0.52	12.8	5.3
VB ₂	ВЧМНР	0.015	10.8	0.9	0.6	0.57	9.9	1.3
VN	ВЧМНР	0.32	7.2	1.7	0.42	0.7	(10.5)	(9.4)
AlN	ВЧМНР	0.36	7.5	1.1	0.25	0.84	(6.87)	(8.3)
TiN	КИБ	0.205	5.2	2.1	0.3	0.77	(25.4)	(10.2)
Si ₃ N ₄	ИПР	0.195	5.1	1.3	0.4	0.75	(14.3)	(11.0)
CrSi ₂	ИПР	0.2	7.0	1.4	0.25	0.7	(6.9)	(9.3)
Ni ₃ Si	ИПР	0.075	7.1	0.84	0.5	0.6	8.2	4.8

Примечание. P — безразмерная величина. В предпоследнем и последнем столбцах в скобках приведены значения J_2 и R_{str} соответственно.

подложки (α -фазы), E и ν — модуль Юнга и коэффициент Пуассона β -фазы, $R_v = \mathcal{R}/V_m$ — отношение газовой постоянной и молярного объема β -фазы, σ_0 — изменение граничных удельных свободных энергий, связанное, согласно [24], с удельной свободной энергией адгезии β -фазы выражением $2\sigma_1 - \sigma_0 = \sigma_{ad}$, где σ_1 представляет собой удельную свободную энергию на границе зародыш–слой адсорбции.

Из условия экстремума соотношений (1) находим выражения для размера критических зародышей и энергии их образования

$$(\Delta G_2)' = -3(x_2^*)^2 n^2 z + 2x_2^* n^2 \sigma_0 + 8\sigma_1 x_2^* n = 0,$$

$$(\Delta G_3)' = -3(x_3^*)^2 n z + 2x_3^* \sigma_0 + 8\sigma_1 x_3^* n = 0.$$

Отсюда

$$x_2^* = 2/3[(4\sigma_1 + n\sigma_0)nz], \quad x_3^* = 2/3[(4\sigma_1 n + \sigma_0)/nz], \quad (4)$$

$$\Delta G_2^* = 4/27[(4\sigma_1 + n\sigma_0)^3/nz^2],$$

$$\Delta G_3^* = 4/27[(4\sigma_1 n + \sigma_0)^3/n^2 z^2]. \quad (5)$$

Для наноструктур примем $n = 1$, тогда

$$x_2^* = x_3^* = x^* = 2/3[(4\sigma_1 + \sigma_0)/z]. \quad (6)$$

Найденные по соотношению (6) значения x^* для исследованных фаз приведены в таблице, из которой (как и из соотношения (6)) следует обратная пропорциональная зависимость x^* от z . Поскольку величина z содержит такие важные параметры, как $\ln P$ и L , представляло интерес проанализировать зависимость x^* от этих параметров, прежде всего от пересыщения материнской фазы (α -фазы) диффундирующим компонентом, а следовательно, и от энергии падающих на подложку ионов. Последнюю, как отмечалось в [21], можно характеризовать произведением pd (p — давление рабочего газа, d — расстояние от мишени до подложки), отражающим количество столкновений распыленного атома на длине разрядного промежутка. При высоком значении pd (150–90 Па·мм) энергия и подвижность падающих на

подложку атомов низки, и поэтому преобладают „холодные“ (термализованные) атомы, обуславливающие высокое относительное пересыщение P ($\ln P > 9$) и соответственно столбчатый механизм роста пленок. При низком значении pd (60–10 Па·мм), напротив, энергия и подвижность падающих на подложку атомов высоки, и поэтому преобладают „горячие“ атомы (с температурой, близкой к температуре плавления β -фазы), обуславливающие низкое пересыщение ($\ln P < 6$) и соответственно послойный механизм роста пленок. При средних значениях pd наблюдается смешанный механизм роста пленок.

На рис. 1 представлена зависимость x^* от $\ln P$, из которой следует, что чем больше P материнской фазы (или меньше энергия падающих на подложку атомов), тем меньше размеры формирующихся критических зародышей в β -фазе. Некоторое отклонение от этой зависимости наблюдается для пленок AlN, Ni₃Si со смешанным механизмом роста. Таким образом, по создаваемому при напылении пересыщению в первом приближении можно прогнозировать размеры критических зародышей напыляемой пленки.

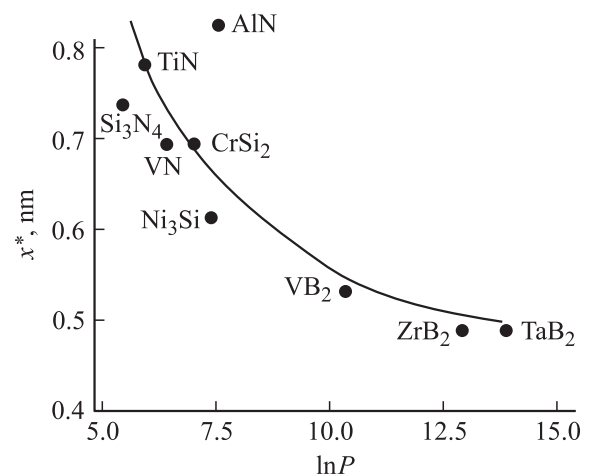


Рис. 1. Зависимость размера критических зародышей от пересыщения.

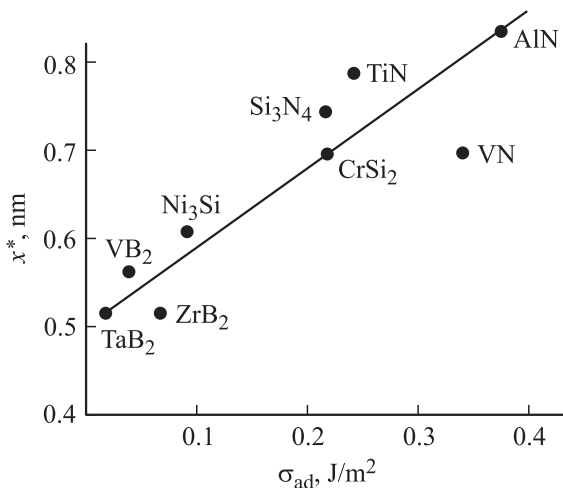


Рис. 2. Зависимость размера критических зародышей от удельной свободной энергии адгезии растущей пленки.

Зависимость x^* от L менее однозначна, и можно только качественно отметить, что с ростом упругой энергии β -фазы (с повышением значения модуля Юнга и ухудшением сопряжения кристаллических решеток α - и β -фаз) формируются более крупные критические зародыши.

Выявлена также пропорциональная зависимость x^* от удельной энергии адгезии σ_{ad} (рис. 2): чем сильнее сцеплена β -фаза (пленки нитридов и силицидов) с подложкой (α -фазой), тем более крупные зародыши образуются в β -фазе в направлении, параллельном поверхности подложки. В случае же слабой адгезии (пленки боридов), наоборот, размеры x^* в этом направлении незначительны. Некоторое отклонение от указанной выше зависимости наблюдается у пленок VN, которые выращивались методом ВЧМРР. Таким образом, по данным адгезии β -фазы можно также в первом приближении можно прогнозировать размеры критических зародышей выращиваемой фазы.

Знание x^* позволяет оценить скорости образования J и роста R критических зародышей напыляемых пленок. Для оценки J воспользуемся формулами из работы [25], которые в случае двумерных и трехмерных зародышей β -фазы приобретают вид

$$J_2 = c\omega_0(\Delta G_m/RT) \exp\{-(\Delta G_2^* + \Delta G_{id}^\alpha)/RT\}, \quad (7)$$

$$J_3 = c\omega_0(\Delta G_m/RT) \exp\{-(\Delta G_3^* + \Delta G_{vd}^\alpha)/RT\}, \quad (8)$$

где c — концентрация атомов диффундирующего компонента в материнской фазе (α -фазе), которая находится из константы роста данной фазы [26],

$$c = \kappa/2D_\beta V_{eff} \quad (9)$$

(D_β — коэффициент диффузии атомов в выращиваемой β -фазе, V_{eff} — эффективный объем слоя, образующегося в результате реакции одного диффундирующего атома

с веществом α -фазы), ω_0 — колебательная частота атомов, равная 10^{13} s^{-1} , ΔG_{id}^α и ΔG_{vd}^α — энергии активации поверхностной и объемной диффузии в α -фазе, которые можно найти в справочнике или рассчитать по формуле, предложенной в [27].

Рассчитанные по формулам (7) и (8) значения $J_2 = J_{str}$ (для слоистой и смешанной структур) и $J_3 = J_{col}$ (для столбчатой структуры) β -фаз приведены в таблице, анализ которой свидетельствует об отсутствии однозначной зависимости скорости образования критических зародышей от их размеров, упругой энергии и энергии адгезии напыляемых пленок. Вместе с тем установлена сильная зависимость J_{str} от $\ln P$ для нитридов и силицидов и слабая зависимость J_{col} от $\ln P$ для боридов (рис. 3). Это обстоятельство указывает на то, что скорость образования критических зародышей существенно зависит от механизма роста пленок, который в свою очередь определяется методом их получения.

Скорость роста критических зародышей выращиваемых фаз можно оценить по формулам из работ [25,28], принимающим следующий вид:

$$R_{str} \approx 3c\omega_0(\Delta G_m/RT) \exp\{-\Delta G_{vd}^\alpha/RT\} \quad (10)$$

для случая послойного роста, когда процесс роста контролируется реакциями на границе (при малых пересыщениях), и

$$R_{col} \approx (c_{\beta\beta}/c_{\beta\alpha})\sqrt{D_\alpha}/t \quad (11)$$

для случая столбчатого роста, когда процесс роста контролируется диффузией. Здесь $c_{\beta\beta}$, $c_{\beta\alpha}$ — концентрации диффундирующих атомов на нижней и верхней границах области гомогенности β -фазы соответственно, D_α — коэффициент диффузии атомов в α -фазе, t — время напыления.

Рассчитанные по формулам (10) и (11) значения R_{str} и R_{col} приведены в таблице, а на рис. 4–7 представлены зависимости скорости роста зародышей от x^* , $\ln P$, L и σ_{ad} . Из рис. 4 следует сильная прямолинейная

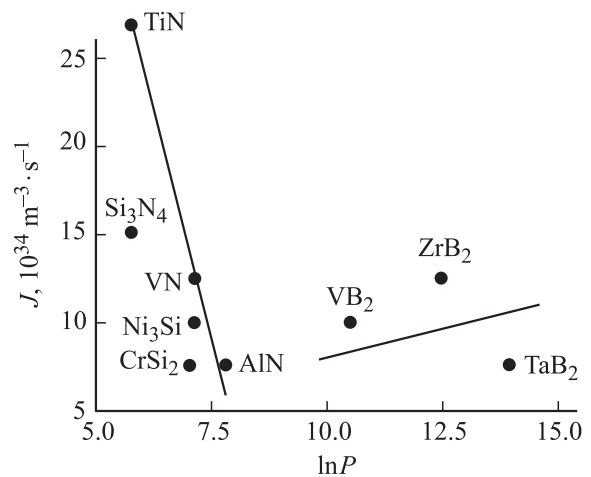


Рис. 3. Зависимость скорости образования критических зародышей от пересыщения.

зависимость скорости роста критических зародышей от их размера: чем крупнее критические зародыши β -фазы, тем быстрее они растут. Максимальная скорость роста наблюдается у пленок, полученных методами КИБ и ИПР, а минимальная — у пленок, полученных методом ВЧМНР.

Зависимость R от $\ln P$ (рис. 5) является обратно пропорциональной: чем выше пересыщение, при котором выращивается пленка, тем ниже скорость ее роста (зародыши „мешают“ друг другу расти) и тем вероятнее образование мелкодисперсной структуры.

Зависимости R от L и σ_{ad} (рис. 6 и 7) описываются почти параболическими законами: с увеличением σ_{ad} или L растет скорость роста β -фазы. Некоторое отклонение от данной закономерности наблюдается для пленок AlN и VN, полученных методом ВЧМНР. Таким образом, определив параметры P , x^* , L или σ_{ad} для напыляемой пленки, можно априори приближенно оценить скорость роста данной пленки.

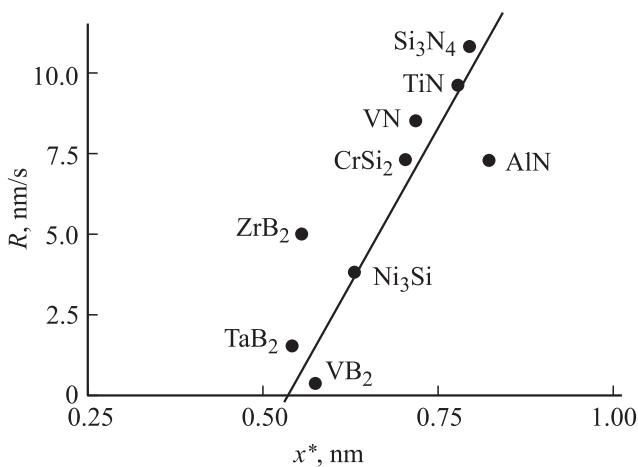


Рис. 4. Зависимость скорости роста критических зародышей от их размеров.

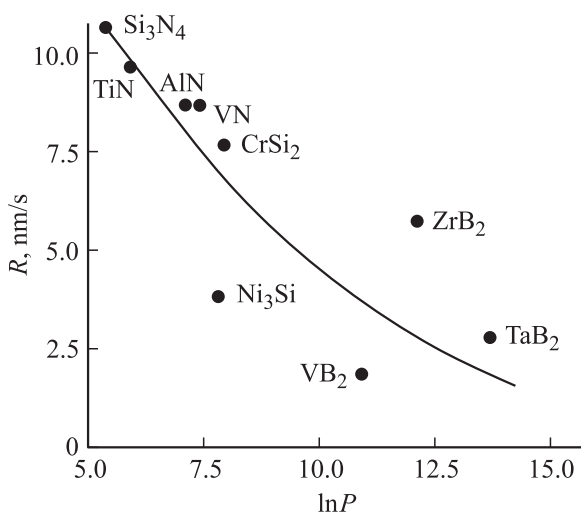


Рис. 5. Зависимость скорости роста критических зародышей от пересыщения.

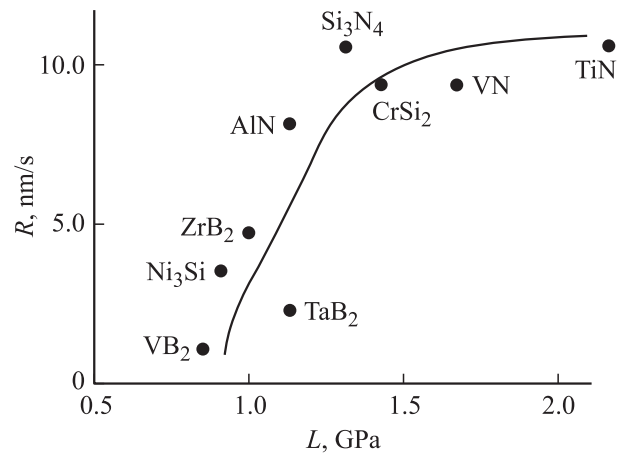


Рис. 6. Зависимость скорости роста критических зародышей от удельной упругой энергии растущей пленки.

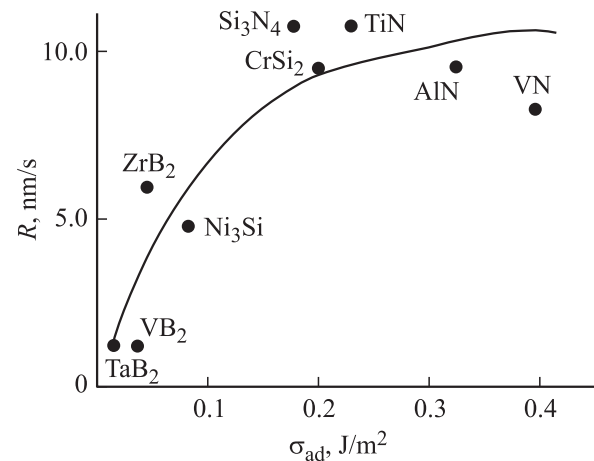


Рис. 7. Зависимость скорости роста критических зародышей от удельной энергии адгезии растущей пленки.

В качестве примера приведем результаты расчета данных по кинетике образования и роста критических зародышей пленки силицида CrSi_2 : $x^* = 0.7 \text{ nm}$, $J_2 = 6.9 \cdot 10^{34} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, $R_{\text{str}} \approx 9.3 \text{ nm/s}$. Аналогично рассчитывались параметры x^* , J и R других напыляемых пленок.

4. Заключение

В результате анализа кинетики зародышеобразования в пленках получены соотношения для размеров критических зародышей x^* , скоростей их образования J и роста R в наноструктурах боридов, нитридов и силицидов. Найдены зависимости x^* , J и R от удельной энергии адгезии, пересыщения, удельной упругой энергии, которые позволяют в первом приближении прогнозировать получение пленок с заданной морфологией, наноструктурой и дисперсностью.

Список литературы

- [1] Р.А. Андриевский. Рос. хим. журн. **66**, 103 (2002).
- [2] А.Д. Погребняк, А.П. Шпак, Н.А. Азаренков, В.М. Береснев. УФН **179**, 1, 1 (2009).
- [3] Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, Н.П. Кобелев, Я.М. Сойфер, Д.В. Штанский. ФТТ **39**, 10, 1859 (1997).
- [4] P.Le Clair, G.P. Berera, J.S. Moodera. Thin Solid Films **376**, 9 (2000).
- [5] J.M. Lopez, F.J. Gordillo-Vazquez, O. Bohme, J.M. Albella. Appl. Surf. Sci. **173**, 3–4, 280 (2001).
- [6] H.B. Nie, S.Y. Xu, S.J. Wang, L.P. You, Z. Yang, C.K. Ong, J. Li, T.Y.F. Liew. Appl. Phys. A **73**, 229 (2001).
- [7] Д.В. Штанский, С.А. Кулинич, Е.А. Левашов, J.J. Moore. ФТТ **45**, 6, 1122 (2003).
- [8] H. Zeman, J. Muzil, P. Zeman. J. Vac. Sci. Technol. A **22**, 3, 646 (2004).
- [9] J. Muzil. Acta Met. Sinica **18**, 3, 433 (2005).
- [10] Nanostructured coatings / Eds A. Cavaleito, J.T. De Hossou. Springer-Verlag, Berlin (2006). 261 p.
- [11] Yu. Yang, S. Jayraman, D.Y. Kim, G.S. Ginolann, J.R. Abelson. J. Cryst. Growth **294**, 389 (2006).
- [12] J. Musil, P. Zeman. Solid State Phenomena **127**, 31 (2007).
- [13] S. Veprek, M.G.J. Veprek-Heijman, P. Karvankova, J. Prochazka. Thin Solid Films **476**, 1 (2005).
- [14] А.А. Гончаров, П.И. Игнатенко, В.В. Петухов, В.А. Коновалов, Г.К. Волкова, В.А. Ступак, В.А. Глазунова. ЖТФ **76**, 10, 87 (2006).
- [15] А.А. Гончаров, П.И. Игнатенко, В.А. Коновалов, В.А. Ступак, Г.К. Волкова, В.А. Глазунова, В.В. Петухов. ФММ **103**, 80 (2007).
- [16] П.И. Игнатенко, А.А. Гончаров, Д.Н. Терпий. Неорганические материалы **43**, 4, 344 (2007).
- [17] П.И. Игнатенко. ФММ **105**, 4, 412 (2008).
- [18] П.И. Игнатенко, Д.Н. Терпий, Н.А. Кляхина. ЖТФ **79**, 7, 101 (2009).
- [19] О.В. Соболев. ФТТ **49**, 6, 1104 (2007).
- [20] А.А. Гончаров. ФТТ **50**, 1, 163 (2008).
- [21] П.И. Игнатенко. ФТТ **51**, 8, 1632 (2009).
- [22] П.И. Игнатенко. ФТТ **52**, 10, 2031 (2010).
- [23] П.И. Игнатенко. ЖТФ **81**, 2, 108 (2011).
- [24] А.А. Чернов. В кн.: Современная кристаллография / Под ред. Б.К. Вайнштейна. Наука, М. (1980). С. 7.
- [25] П.И. Игнатенко. Изв. АН СССР. Металлы **2**, 167 (1982).
- [26] П.И. Игнатенко. Физика и техника высоких давлений **9**, 4, 111 (1999).
- [27] В.М. Иевлев. Харьков. науч. ассамблея. ISTFT-15 (2002). С. 82.
- [28] Дж. Кристиан. Теория превращений в металлах и сплавах. Мир, М. (1978). Ч. 1. 806 с.