

УДК 538.911

## ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК Zn МАГНЕТРОННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ СТЕКЛА, КВАРЦА И КРЕМНИЯ

© 2020 г. В. А. Полищук<sup>a, b</sup>, В. В. Томаев<sup>c, d, e, \*</sup>, Н. Б. Леонов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Санкт-Петербургский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, 197101 Россия

<sup>b</sup>Санкт-Петербургский университет морского и речного флота им. адмирала С.О. Макарова, Санкт-Петербург, 198035 Россия

<sup>c</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 198504 Россия

<sup>d</sup>Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, 199106 Россия

<sup>e</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, 190013 Россия

\*e-mail: tvaza@mail.ru

Поступила в редакцию 21.08.2019 г.

После доработки 23.09.2019 г.

Принята к публикации 27.09.2019 г.

Исследовались особенности формирования тонких пленок цинка при магнетронном напылении на подложки из стекла, кварца и кремния. Морфологию поверхности пленок исследовали методом растровой электронной микроскопии. Показано, что пленки имеют островковый характер. На размеры островков и их распределение существенно влияет качество поверхности подложки. Установлено, что при достижении островками размеров больше 40–50 нм, начинается активный рост новой фазы – гексагональных нанокристаллов цинка. Особенностью формирования новой фазы является двойникование, а также рост слоистых структур из гексагональных нанокристаллов Zn. Подбором параметров напыления можно получить пленку Zn с ориентацией плоскости нанокристаллов [0001], параллельной плоскости подложки.

**Ключевые слова:** пленки Zn, морфология поверхности, нанокристаллы Zn, зародыши новой фазы.

DOI: 10.31857/S1028096020050118

### ВВЕДЕНИЕ

Проблема получения, исследования и применения металлических пленок в вакууме является актуальной и давно вызывает повышенный интерес исследователей [1–5].

Структура и морфология пленок определяют их электрофизические, оптические и другие свойства. Наиболее распространены у металлов следующие три типа кристаллических структур: гексагональная плотноупакованная (ГПУ), гранцентрированная кубическая (ГЦК) и объемноцентрированная кубическая (ОЦК) [6].

Монокристаллический цинк имеет ГПУ-решетку (рис. 1), в которой четырнадцать атомов расположены в вершинах и центре шестиугольных оснований призмы, а три – в средней плоскости призмы. К этой кристаллографической группе кроме цинка относятся ряд металлов: Be, Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ti, Tl, Zr, Hf, Sc, Y, β-Cr, β-Co, Ru, Os, Re, а также большинство лантаноидов [7].

Одной из наиболее важных и поэтому широко применяемых классификаций ГПУ-металлов,

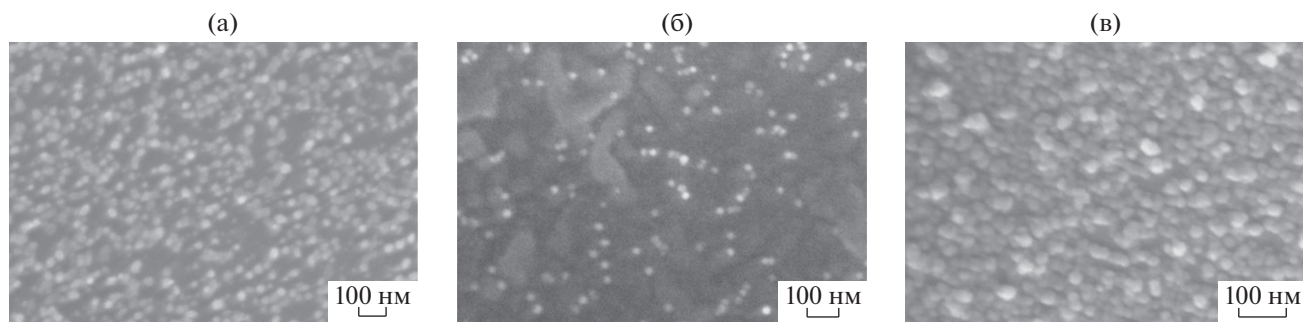
является значение отношения  $\gamma = c/a$  ( $a$  и  $c$  – параметры гексагональной решетки). Точнее отклонение величины  $c/a$  относительно таковой у идеальной ГПУ-решетки составляет 1.633 [8].

Поэтому, чтобы показать место монокристаллического цинка в ряду металлов, имеющих ГПУ-решетку, полезно привести деление их на три класса по значению геометрического фактора  $\gamma$  [8]: 1)  $\gamma < 1.633$  (Ti, Zr, Hf, Be и т.д.), 2)  $\gamma \cong 1.633$  (Mg, Co), 3)  $\gamma > 1.633$  (Zn, Cd).

Систематизации и анализу сведений о поведении ГПУ-металлов трех указанных классов при нагреве, деформации, облучении и т.д. посвящено много работ [9–11].

От отношения  $c/a$  зависят как соотношение плотности атомов в различных направлениях, так и соотношение плотности упаковки атомов в разных плоскостях (что в значительной мере предопределяет расположение плоскостей первичного скольжения, систем двойникования и т.д.) [12].

Механизм роста пленок методом магнетронного напыления можно представить рядом после-



**Рис. 1.** Морфология пленок Zn: а – на стекле, эффективная толщина ~10 нм; б – на кварце, эффективная толщина ~8 нм; в – на кремнии, эффективная толщина ~12 нм.

довательных явлений [13–17]. В зависимости от скорости осаждения, материала подложки и типа осаждаемого материала возможны три типа роста пленки [15, 18]: островковый рост или режим Фольмера–Вебера [19], послойный рост или режим Франка ван-дер Мерве [20], послойно-островковый рост, либо смешанный рост в режиме Странского–Крастанова [21–23].

Таким образом, материал подложки и тип ее поверхности могут определять особенности роста пленки.

Целью данной работы является обсуждение механизмов процесса образования критических (стабильных) зародышей цинка при магнетронном напылении на подложках из стекла, кварца и кремния и оценка их геометрических, механических и термодинамических параметров.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки Zn наносились на стеклянные, кварцевые и кремниевые подложки размером  $20 \times 20$  мм методом магнетронного напыления при различных токах и постоянном давлении Ar, которое составляло  $1 \times 10^{-2}$  Торр. В качестве источника использовалась мишень из Zn диаметром 57 мм. Расстояние между мишенью и подложками, ко-

торые были закреплены на вращающемся с постоянной скоростью держателе, составляло ~5 см. Перед началом напыления мишень закрывается шторкой для плазменной очистки поверхности мишени. Толщина пленки определялась встроенным измерителем, значение от которого принималось как “эффективная толщина пленки”. Под этим допущением будет подразумеваться высота, которую имела бы пленка, если бы весь напыляемый металл был равномерно распределен по всей поверхности измерителя. В этом случае эффективная толщина пленки  $h_{\text{эф}}$  будет равна [24]:

$$h_{\text{эф}} = \frac{m}{dS}, \quad (1)$$

где  $m$  – масса осажденного металла,  $d$  – плотность материала металла,  $S$  – площадь, занимаемая пленкой на поверхности измерителя.

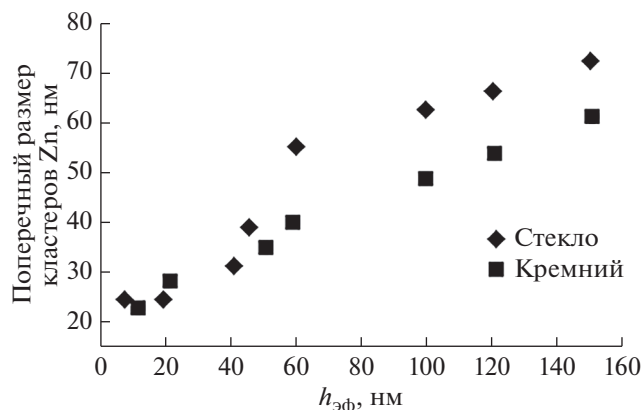
На рис. 1а–1в представлена морфология пленок Zn на стекле, кварце и кремнии, полученная методом растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Как видно, общим для всех пленок является их островковый характер. Средний размер островков на стекле составляет  $23.1 \pm 5.6$  нм, на кварце –  $12.9 \pm 0.6$  нм, а на кремнии –  $22.9 \pm 2.3$  нм.

С увеличением эффективной толщины пленки  $h_{\text{эф}}$  пленки Zn происходит рост размеров островков. Зависимость размера островков от  $h_{\text{эф}}$  на стекле и Si показана на рис. 2.

На рис. 3 представлено РЭМ-изображение обратной стороны пленки, на которой все гексагональные кристаллы цинка имеют ориентацию с базисной плоскостью [0001], перпендикулярной направлению  $c$  и параллельной плоскости подложки.

Как видно, каждый зародыш, достигший критического размера, начинает расти в соответствии с правилами роста гексагональной кристаллической структуры Zn в виде тонкой пластинки, параллельной плоскости подложки, перпендикулярно оси  $c$  гексагональной решетки. Такому быстрому росту благоприятствует, по-видимому, высокое пресыщение и объемная диффузия атомов Zn.



**Рис. 2.** Зависимость размера гранул от эффективной толщины пленки.

Различия в размерах обусловлены неодинаковыми скоростями роста первоначально возникших зародышей, имеющих различную ориентацию. В процессе коалесценции (рис. 3) нескольких зародышей образуется более крупный островок.

На рис. 4 представлена “лицевая” сторона пленки Zn. Дальнейший рост сопровождается двойникованием и разориентацией нанокристаллов в толщине пленки.

Из рис. 4 видно, что на заключительном этапе роста пленки, отдельные монокристаллы цинка гексагональной формы ориентированы по отношению к поверхности подложки случайным образом. На всех шести гранях большинства монокристаллов цинка гексагональной формы, которые перпендикулярны основанию правильного шестигранника, можно наблюдать штриховку, характерную для полисинтетических двойников или полос скольжения. Наблюдение такой морфологии на гранях гексагональной структуры для толстых пленок подтверждает склонность монокристаллов цинка в указанных направлениях к скольжению и двойникованию [7–12]. Подтверждение того, что ориентационный рост монокристаллов цинка можно сохранить и использовать в дальнейшем для практических приложений, представлено на рис. 5.

Как видно на рис. 5, основная часть гексагональных кристаллов цинка при толщине пленки ~200 нм имеет такую ориентацию, при которой плоскость [0001] параллельна плоскости подложки, и которая совпадает с ориентацией, характерной для морфологии пленок, прилегающих к подложке.

На рис. 5 показана пленка Zn с “эффективной” толщиной около 200 нм. Как можно видеть, основная часть гексагональных кристаллов цинка имеет ориентацию, при которой плоскость [0001] параллельна плоскости подложки. Другая значительная часть кристаллов сориентирована таким образом, что их базисная плоскость [0001] повернута по отношению к плоскости подложки и большинству гексагональных кристаллов цинка на угол ~90°.

### ОБСУЖДЕНИЕ

В металлах с ГПУ-решеткой наблюдается большое многообразие систем скольжения, зависящее от соотношения параметров кристаллической решетки  $c/a$  ( $c$  – высота элементарной ячейки ГПУ решетки,  $a$  – параметр базисной плоскости). Наименьший вектор Бюргерса  $a/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$  лежит в базисной плотноупакованной плоскости [0001]. В этом случае для одной плоскости и трех направлений имеются три системы скольжения [7–12].

При отношении  $c/a > 1.633$  скольжение преимущественно происходит по плотноупакованным прочным плоскостям [0001] вдоль плотноупакованных прочных рядов  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ . Типичными

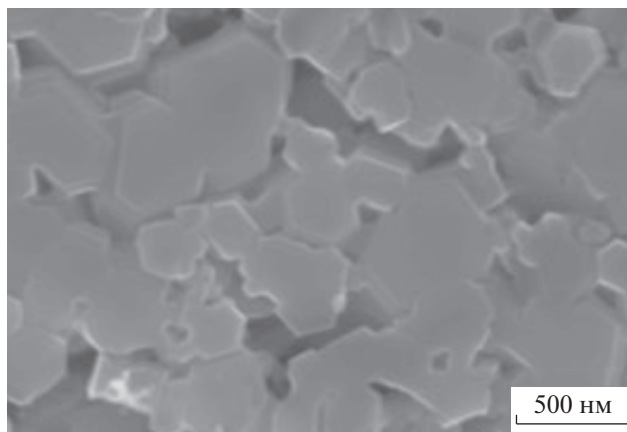


Рис. 3. Морфология “тыльной стороны” пленки Zn толщиной ~1000 нм.

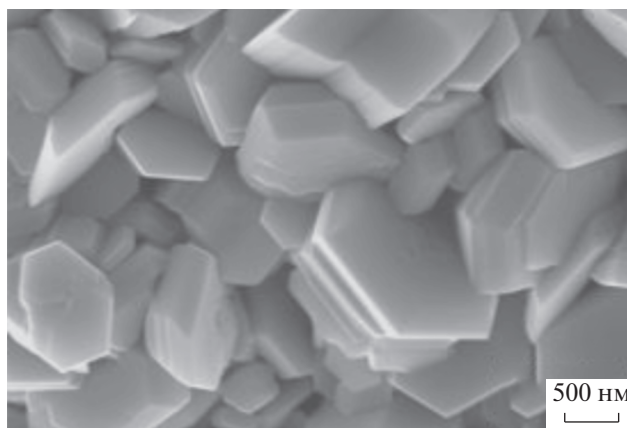


Рис. 4. Морфология “лицевой” стороны пленки толщиной ~1000 нм.

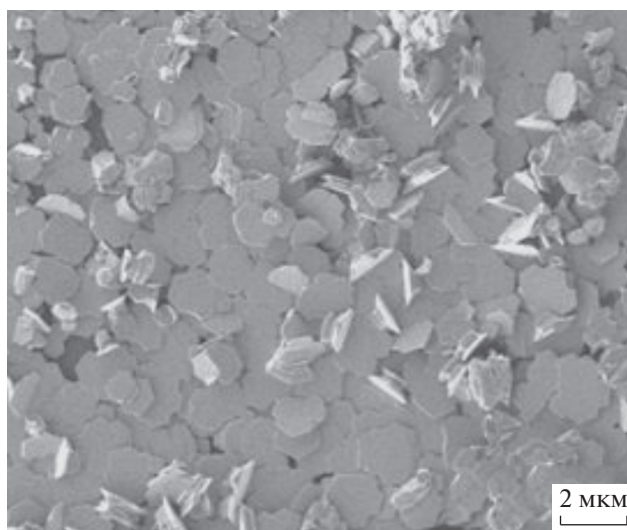


Рис. 5. Морфология “лицевой” стороны более тонкой пленки (толщина ~200 нм).

примерами таких металлов являются Zn и Cd ( $c/a = 1.856$  для Zn и  $1.886$  для Cd).

Общей тенденцией, относящейся к механическим свойствам ГПУ-металлов, является проявление у них двух видов деформации, образующихся как путем скольжения, так и путем двойникования [7–12]. Можно предположить, и на это указывают другие авторы, что активность вовлеченных в деформацию систем скольжения и двойникования в значительной мере должна зависеть от величины  $c/a$  [25].

Такая ситуация также характерна и теоретически предсказана для некоторых ГПУ-кристаллов при двойниковании [7–12].

Тем не менее, уже при толщине  $\sim 200$  нм можно наблюдать некоторое количество гексагональных кристаллов, имеющих произвольную ориентацию и не совпадающих с преимущественной ориентацией других монокристаллов.

Разброс по размерам островков Zn, который наблюдается на подложке из стекла (рис. 1а) можно объяснить неоднородностями поверхности, всевозможными дефектами структуры поверхности. Параметры шероховатости поверхности стекла  $R_a$  и  $R_z$  равны соответственно  $0.37 \pm 0.08$  нм и  $1.53 \pm 0.42$  нм. В таких условиях центрами зародышеобразования могут быть атомы примесей и другие дефекты [13–15].

На подложке из кварца наблюдается минимальный разброс по размерам островков Zn. Это можно объяснить более “гладкой” поверхностью кварца и одинаковой скоростью роста зародышей. На рис. 1б видны контуры кристаллитов кварца больших размеров. Островки Zn в основном располагаются вдоль границ разделов кристаллитов.

На подложке из кремния распределение размеров имеет чисто гауссов характер. Это указывает на то, что поверхность Si более однородна. Поверхность Si сильно структурирована. Местами преимущественного зарождения зародышей могут быть ступени скола, выходы дислокаций и т.п.

Для понимания условий формирования пленок цинка важно знать, при каких условиях начинается рост новой фазы. Оценим размер критического зародыша. Образованию зародышей предшествует образование скоплений адсорбированных атомов и их рост до критических размеров. Влияние подложки на образование зародышей будет проявляться [16–18]:

1) если взаимодействие между адсорбированными атомами более слабое, чем их связь с атомами подложки;

2) если взаимодействие между адсорбированными атомами более сильное, чем их связь с атомами подложки.

В первом случае должны возникать большие скопления, возможно образование моноатомных слоев, во втором случае мелкие скопления адсор-

бированных атомов быстро переходят в зародыши новой фазы.

Очевидно, что скорость образования зародышей  $V$  равна произведению концентрации скоплений критических размеров на частоту присоединения к ним одного адатома:

$$V = Z f_a N_i^*, \quad (2)$$

где  $N_i^*$  количество скоплений критических размеров на единице площади подложки,  $f_a$  – частота, с которой скопления вырастают до критического размера,  $Z$  – поправочный коэффициент Зельдовича, характеризующий уменьшение концентрации критических зародышей. Если считать, что критический зародыш имеет форму диска толщиной в один атом, то его периметр равен  $2\pi R_0$ , где  $R_0$  – радиус критического зародыша.

Тогда  $f_a = 2\pi\eta_a R_0 n_1 b_a$ , где  $\eta_a$  – вероятность того, что атом при столкновении со скоплением зародышей присоединится к нему, а не испарится,  $n_1$  – концентрация одиночных адсорбированных атомов вблизи зародыша,  $b_a$  – средняя скорость миграции адсорбированных атомов.

Используя данные предположения, в работах [16–18] было получено выражение для размера критического зародыша:

$$R_0^* = \frac{\Omega \gamma_2}{kT \ln\left(\frac{P}{P_e}\right)}, \quad (3)$$

где  $\Omega$  – объем, занимаемый одним атомом в скоплении на подложке,  $\gamma_2$  – удельная свободная энергия зародыша для данного металла,  $(P/P_e)$  – критическое пересыщение (порядка 50–100).

Для Zn объем адатома составляет  $11.994 \text{ \AA}^3$ ,  $\gamma_2 = 760 \text{ мДж/м}^2$ , при температуре подложки порядка 400 К и параметре пересыщения  $(P/P_e) = 50$  радиус критического скопления равен:  $R_0^* = 4.1903 \text{ \AA} \approx 0.4 \text{ нм}$ .

При достижении концентрации адсорбированных атомов критической величины наступает стационарный период кристаллизации пленок, определяемый качеством поверхности подложки.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при магнетронном напылении пленок Zn с эффективными толщинами до 100 нм наблюдается формирование пленок островкового типа с характерными размерами 12.9 нм для подложки из кварца. Для подложек из стекла и кремния типичный размер островков увеличивается в 2–3 раза. По видимому, более шероховатая поверхность стекла и кремния способствует быстрому формированию зародышей адатомов, и появлению критических зародышей новой фазы.

С увеличением толщины пленки Zn наблюдается формирование гексагональных нанокристаллов Zn, которые упаковываются в слоистые структуры. Подбором параметров напыления можно получить ориентированные в пространстве нанокристаллы с плоскостью [0001], параллельной плоскости подложки.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-02-00167. Работа ТАВ выполнена при государственной финансовой поддержке ведущих университетов Российской Федерации (субсидия 08-08) и госзадания 3.4903.2017/6.7.

Конфликт интересов: авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кукушкин С.А., Осипов А.В. // УФН. 1998. Т. 168. № 10. С. 1083.
2. Конозенко И.Д. // УФН. 1954. Т. 52. № 4. С. 561.
3. Ohring M. The Materials Science of Thin Films. San Diego, New York, Boston, London, Sydney, Tokyo, Toronto: Academic Press, 1992. 742 p.
4. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. Размерные и структурные эффекты. М.: Атомиздат, 1979. 264 с.
5. Levinstein H. // J. Appl. Phys. 1949. V. 20. № 4. P. 306.
6. Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов. М.: Наука, 1988. 296 с.
7. Yoo M.H. // Metallurgical Transactions A. 1981. V. 12 A. № 3. P. 409.
8. Wang Y.N., Huang J.C. // Materials Chemistry and Physics. 2003. V. 81. № 1. P. 11.
9. Galindo-Nava E.I. and Rivera-Diaz-del-Castillo P.E.J. // International J. Plasticity. 2014. V. 55. № 4. P. 1.
10. Yu Q., Qi L., Chen K., Mishra R.K., Li J., Minor A.M. // Nano Lett. 2012. V. 12. № 2. P. 887.
11. Bacon D.J., Vitek V. // Metallurgical and Materials Transactions A. 2002. V. 33A. № 13. P. 721.
12. Graff S. Micromechanical Modeling of the Deformation of HCP Metals. Geesthacht. Germany. GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH, 2008. 110 p.
13. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. М.-Л.: Гостехиздат, 1949. 492 с.
14. Фолмер М. Кинетика образования новой фазы. М.: Главная редакция физико-математической литературы, 1988. 206 с.
15. Странский И.Н., Каишев И. // УФН. 1939. Т. 21. № 4. С. 408.
16. Косевич В.М., Палатник Л.С., Сокол А.А., Архипов П.П. // ДАН СССР. 1968. Т. 180. № 3. С. 586.
17. Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок М.: Наука, 1972. 319 с.
18. Дубровский В.Г., Цырлин Г.Э. // ФТП. Т. 39. № 11. С. 1312.
19. Volmer M., Weber A. // Z. Physik. Chem. 1926. V. 119. № 3–4. P. 277.
20. Frank F.C., van der Merwe J.H. // Proc. Roy. Soc. London, Ser. A. 1949. V. 198. P. 205.
21. Stranski I.N., Krastanow L. Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionen kristall enaufeinander. Abhandlungen der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse II b. Akademieder Wissenschaften Wien. 1938. V. 146. P. 797.
22. Venables J.A., Spiller G.D.T., Hanbücken M. // Rep. Prog. Phys. 1984. V. 47. P. 399.
23. Lewis B., Anderson J.C. Nucleation and Growth of Thin Films. London/New York/San Francisco: Academic Press, 1978. 506 p.
24. Точицкий Э.И. Кристаллизация и термообработка тонких пленок. Минск: Наука и техника, 1976. 376 с.
25. Черняева Т.П., Грицина В.М. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физ. Радиационное повреждение и радиационная материаловедение. 2008. Т. 92. № 2. С. 12.

## Formation of Zn Films by Magnetic Surface on Substractions from Glass, Quartz and Silicon

V. A. Polishchuk<sup>1,2</sup>, V. V. Tomaev<sup>3,4,5,\*</sup>, N. B. Leonov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>St. Petersburg University of Information Technology, Mechanics and Optics, St. Petersburg, 197101 Russia

<sup>2</sup>Admiral Makarov State University of Maritime and Inland Shipping, St. Petersburg, 198035 Russia

<sup>3</sup>St. Petersburg State University, St. Petersburg, 198504 Russia

<sup>4</sup>St. Petersburg Mining, St. Petersburg, 199106 Russia

<sup>5</sup>St. Petersburg State Institute of Technology, St. Petersburg, 190013 Russia

\*e-mail: tvaza@mail.ru

Using magnetron sputtering, Zn films, were obtained on glass, quartz and silicon substrates. The morphology of the surface was investigated by scanning electron microscopy. The sizes and statistical parameters of Zn nanocrystals are determined. It is established that the morphology of the surface of zinc films essentially depends both on the technological application conditions and on the substrate material. With the help of the theory of homogeneous and heterogeneous formation of nuclei of a new phase, the geometric and thermodynamic parameters of the structural elements of the investigated films are estimated. The possibility of controlling the degree of twinning in hexagonal zinc nanocrystals is discussed. The peculiarity of the formation of a new phase is the double structure of hexagonal Zn nanocrystals. By selecting the deposition parameters, one can obtain a Zn film with the orientation of the plane of nanocrystals [0001] parallel to the plane of the substrate.

**Keywords:** Zn films, surface morphology, Zn nanocrystals, nuclei of a new phase.