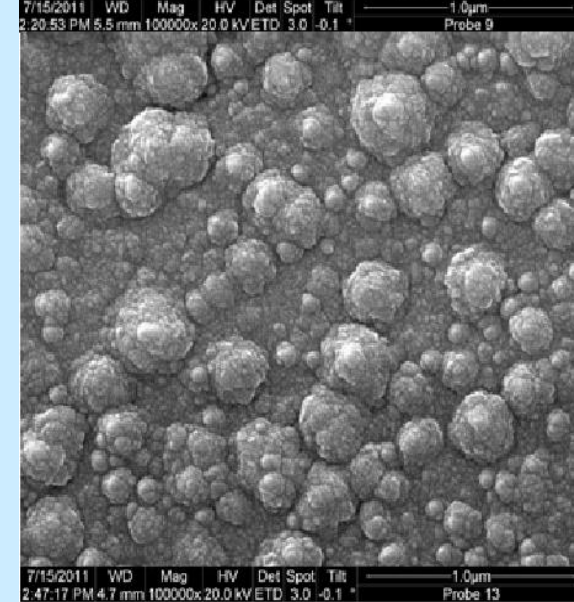
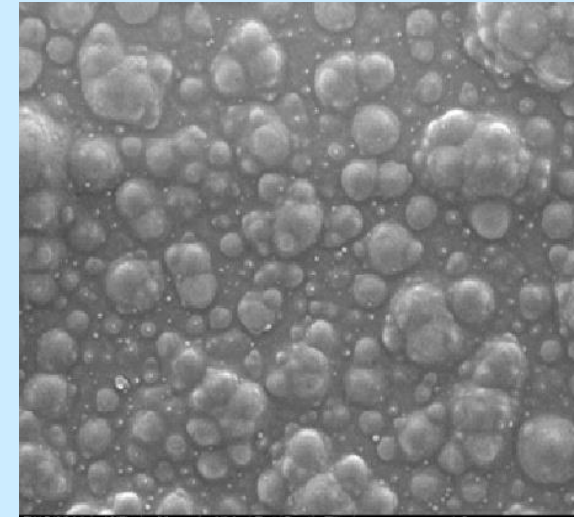
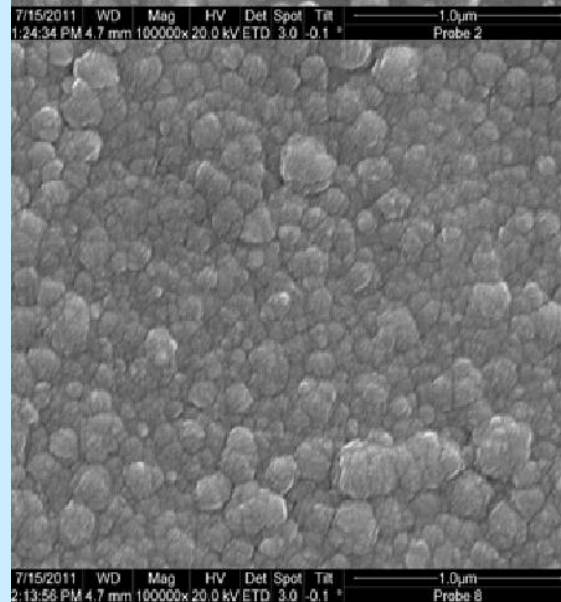
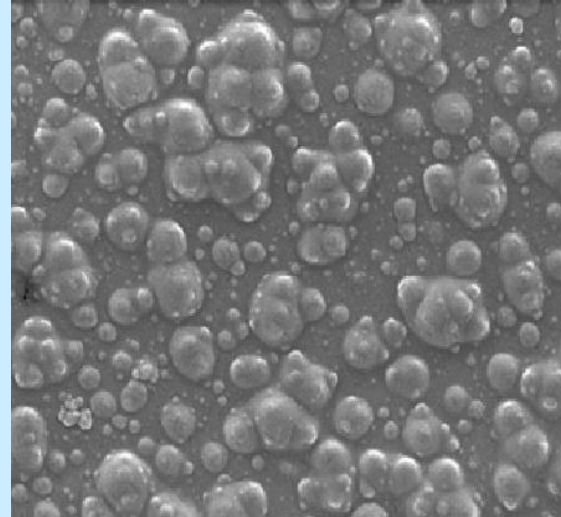
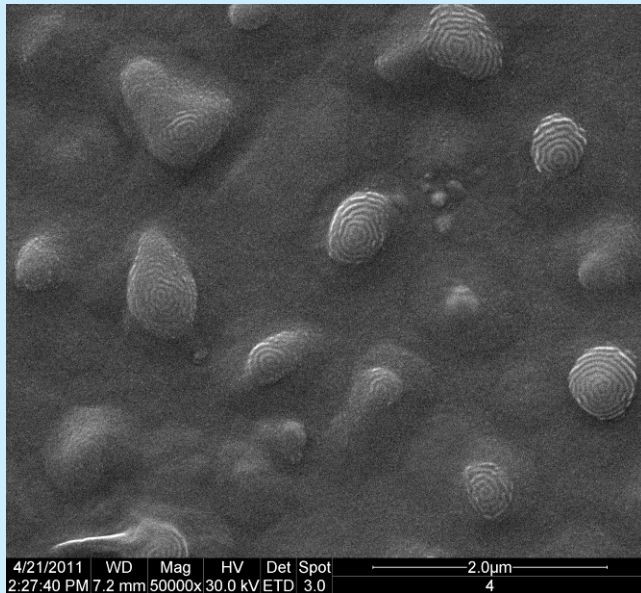


Ti-O-N

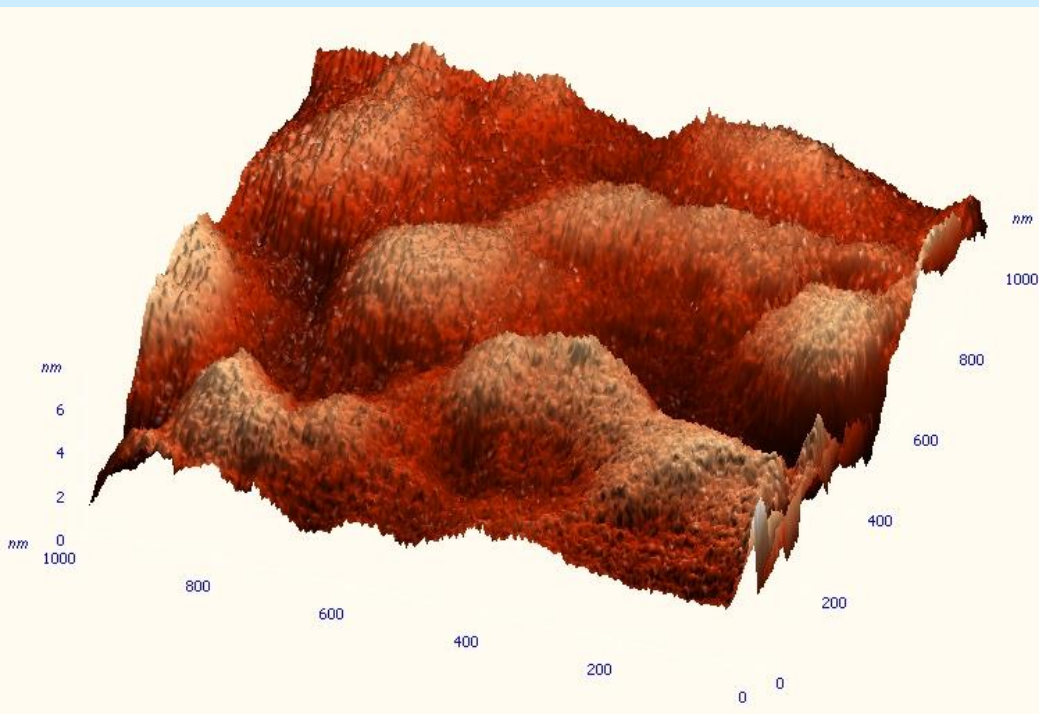


Электронная микроскопия

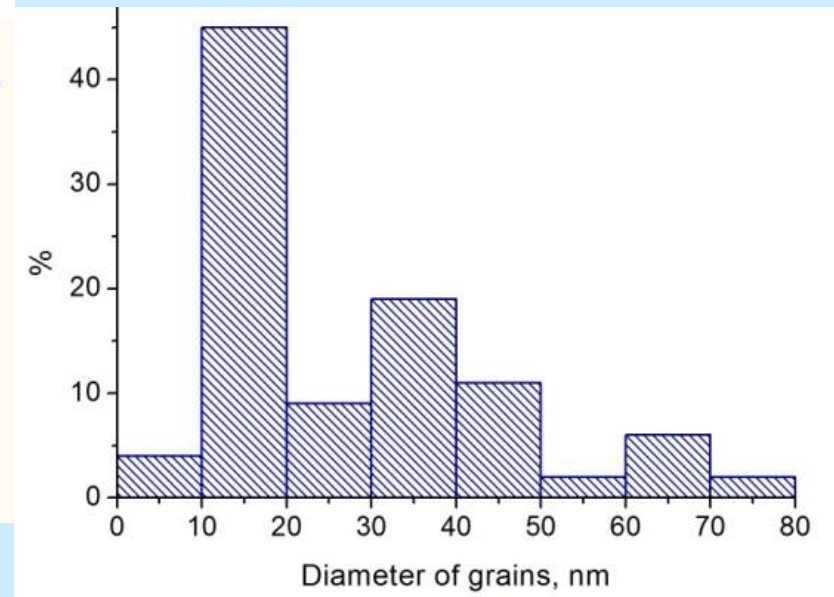
TiO₂ покрытия 15
и 180 минут

TiON покрытия; 15
и 180 минут

Средний размер «зерна» составляет величину 13.83 нм.



АСМ изображение поверхности TiO_2

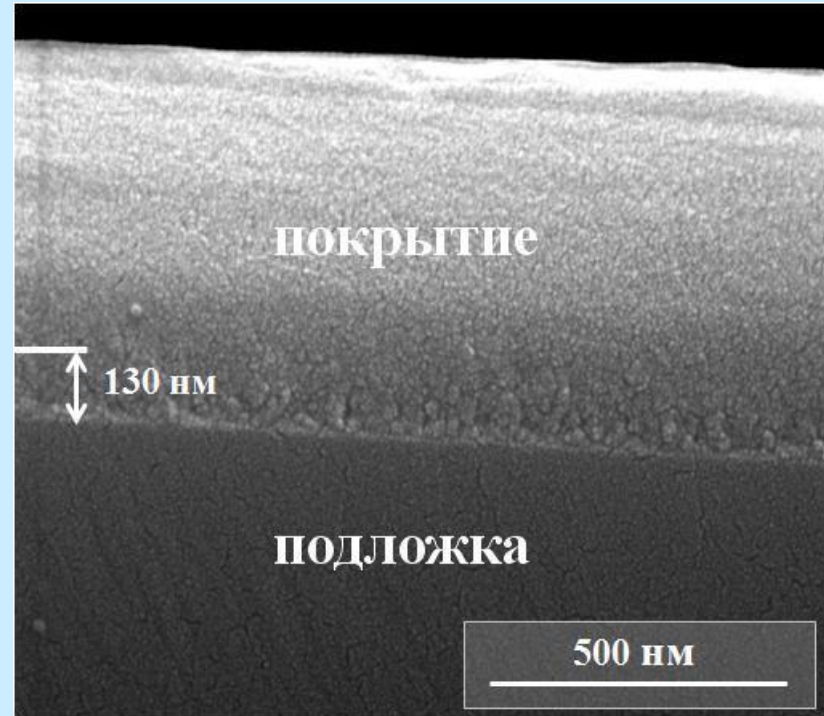
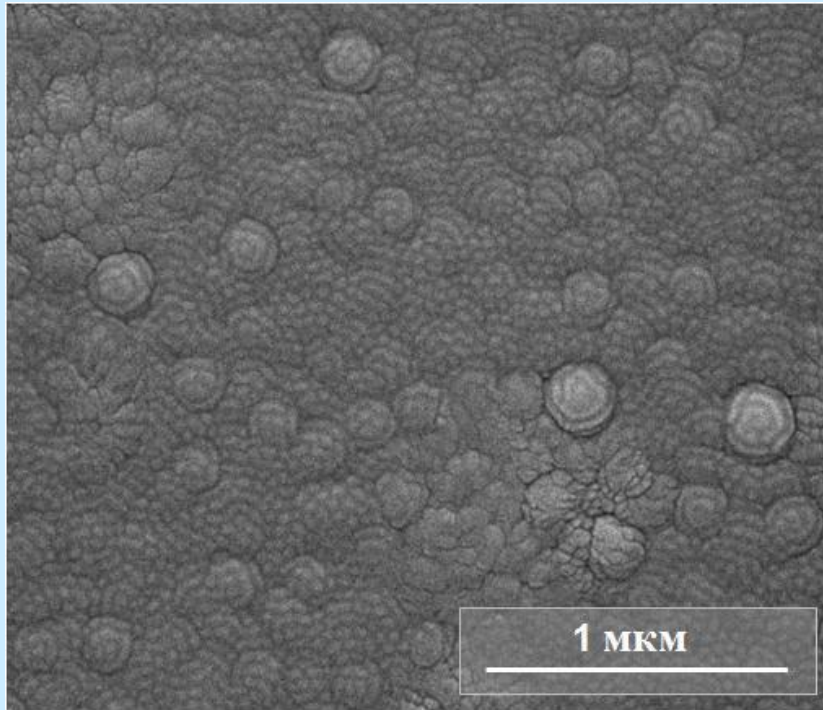


АСМ изображение поверхности TiO_2 пленки. Реактивное магнетронное распыление.

Гидроксилapatит (ГА): $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

Si-ГА - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_2$

Пленка Si-ГА сформирована методом вч-магнетронного (5,28 МГц) распыления

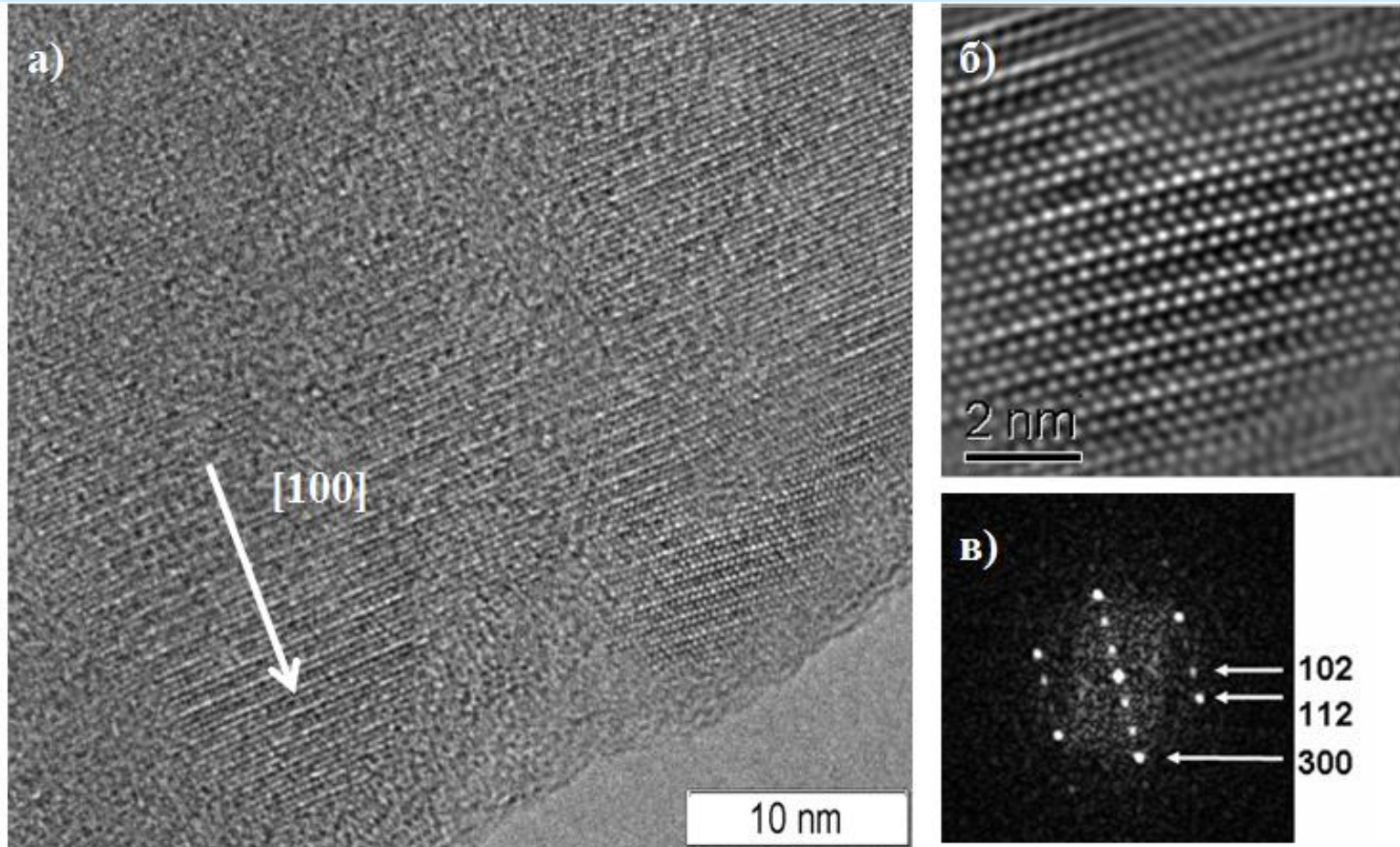


СЭМ-изображения поверхности (а), скола (б) и протравленной границы (в) покрытия, сформированного при ЗП на Si-подложке. Толщина 740 нм

Гидроксилapatит (ГА): $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

Si-ГА - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_2$

Пленка Si-ГА сформирована методом вч-магнетронного (5,28 МГц) распыления

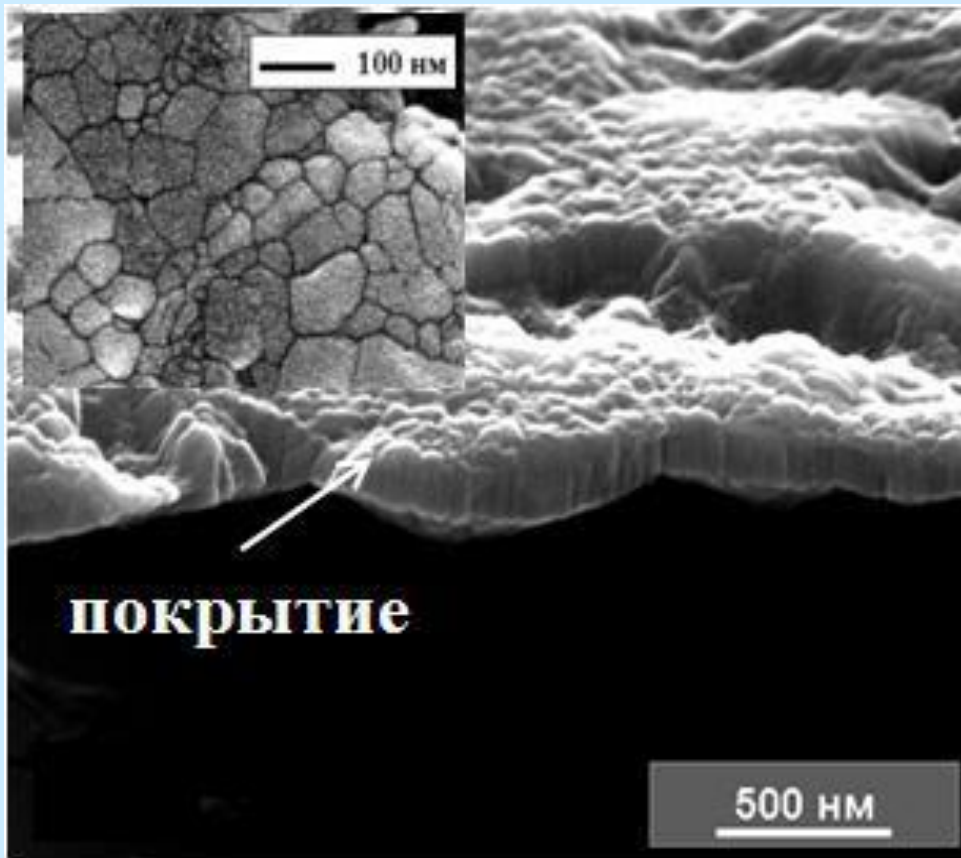


ПЭМ-изображение (а) кристаллитов в покрытии (стрелкой показано направление [100]);
(б) изображение с атомным разрешением после фильтрации; (в) преобразование Фурье от
изображения (б)

Гидроксилapatит (ГА): $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

Si-ГА - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_2$

Пленка Si-ГА сформирована методом вч-магнетронного (5,28 МГц) распыления



СЭМ-изображения протравленной границы (в) покрытия, сформированного на заземленной Si-подложке. Толщина 740 нм

Пленки, выросшие из атомарных или молекулярных потоков на различных подложках (т.е. различные системы подложка-пленка) имеют характерные морфологические, структурные и субструктурные особенности.

- 1. С.А. Кукушкин, А.В. Осипов Процессы конденсации тонких пленок, УФН, т. 168, №10, 1998, с. 1083-1116.**
- 2. Ohring M. Material science of thin films *Deposition and Structure*. Academic Press. USA. (2002). p. 794**
- 3. В. М. Иевлев Тонкие пленки неорганических материалов: механизм роста и структура : учеб. пособие . - Воронеж : Издательско-полиграфический центр Воронежского государственного университета, 2008. - 496 с.**

При росте пленок из атомарных или молекулярных потоков для различных систем подложка-пленка можно выделить характерные морфологические, структурные и субструктурные превращения, позволяющие разделить эти системы по видам роста.

Для понимания процессов роста исследовалась кинетика фазовых переходов первого рода – сложный многостадийный процесс.

К стадиям относят

- стадии зародышеобразования,
- сепаратного роста зародышей новой фазы,
- коалесценцию и
- позднюю стадию – оствальдовское созревание, на которой рост более крупных островков осуществляется за счет растворения более мелких.

Указанные процессы имеют совершенно различные масштабы времени. Эта иерархия времен означает, что быстрые процессы успевают подстроиться под медленные.

Классификация видов роста по структурно-морфологическим признакам.

Последовательность

зародышеобразования и роста

пленки следующая:

1. Сразу после погружения подложки в плазму на ее поверхности наблюдается формирование высокоподвижных кластеров (островков), распределение которых однородно. На этой стадии зародыши растут за счет поступающих атомов, в то время как их плотность быстро насыщается.

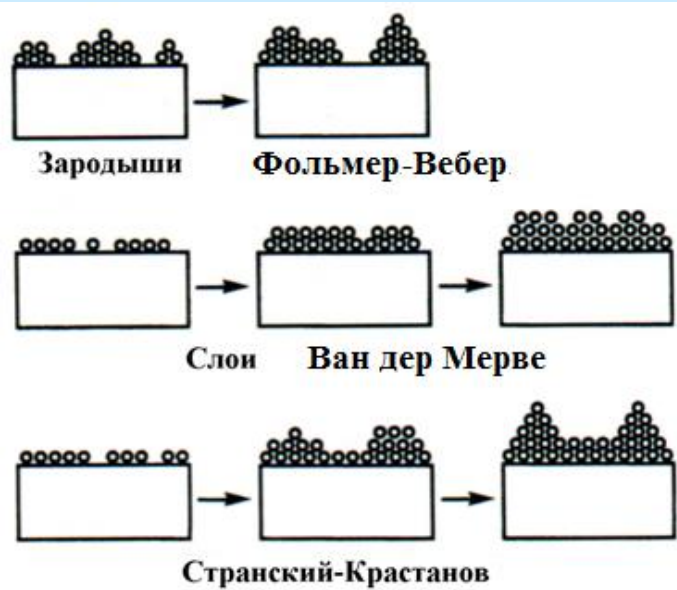
2. Следующий этап - слияние островков за счет коалесценции, рост плотности островков, что приводит к локальному обнажению поверхности подложки, где в дальнейшем также происходит зародышеобразование..

3. Продолжающаяся коалесценция приводит к формированию сетки из островков. Далее незаполненные каналы заполняются, оставляя изолированные пустоты. На заключительном этапе пустоты заполняются, и тонкая пленка становится сплошной.

Классификация видов роста по структурно-морфологическим признакам

Зародышевый механизм не является единственно возможным.

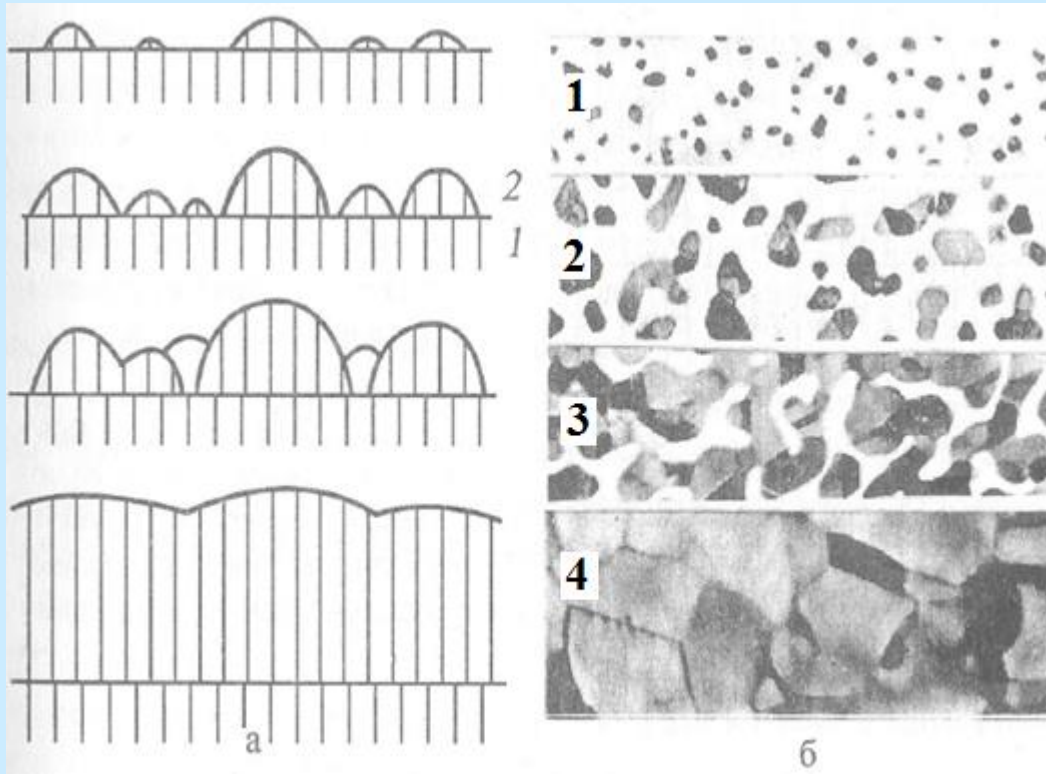
В основу классификации видов роста кристаллических пленок были положены качественные морфологические признаки, характеризующие пленку на последовательных стадиях ее роста.



В настоящее время сохраняется принятое разделение на три вида по характерным структурным и морфологическим превращениям, происходящим на всех стадиях роста.

- зародышевый механизм роста по модели Фольмера-Вебера; (*Volmer-Weber*)
- послойный механизм роста по модели Ван дер Мерве; (*Frank-Van der Merwe*)
- механизм роста по модели Странского-Крастанова. (*Stranski-Krastanov*)

По *Фольмеру-Веберу* (ФВ) рост пленки начинается с образования на поверхности твердого тела (подложки) дискретных зародышей-островков (при конденсации в вакууме это кластеры из нескольких атомов); по мере поступления атомов из источника (например, испарителя) происходит рост островков, их срастание, образование лабиринтного и затем сплошного покрытия;

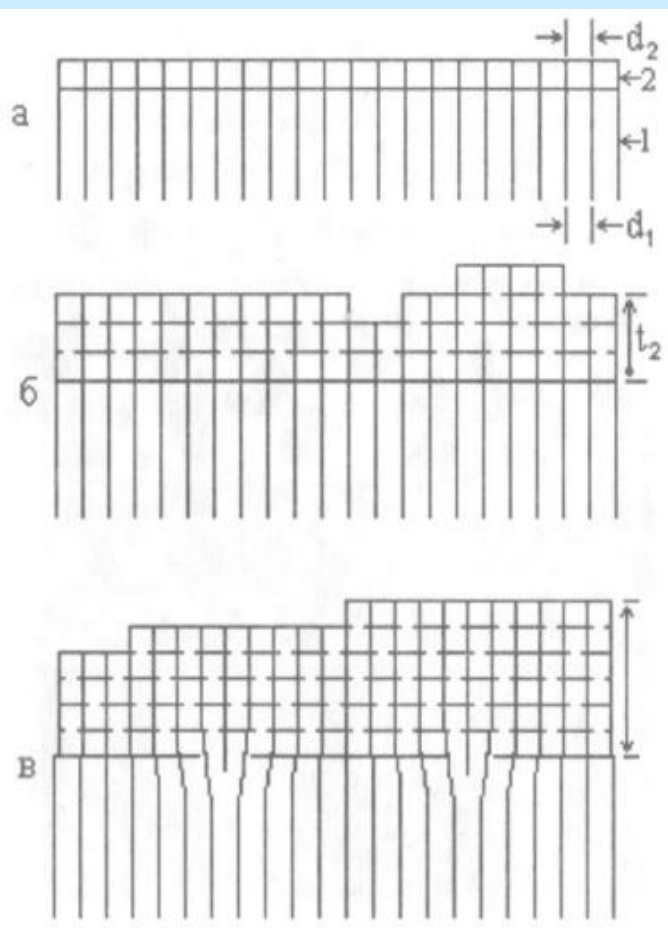


Рост по ФВ в общем безотносителен к структуре подложки и может реализоваться как на кристаллической, так и на аморфной подложках.

а - схема последовательных стадий перехода от островковой к сплошной структуре; б - структурно-морфологические изменения при росте пленки Мо на флюорите при $T_n = 1170$ К.

четвертая стадия соответствует толщине около 50 нм;
1- подложка, 2 - пленка.

По *Ван дер Мерве* рост пленки начинается с образования двумерных зародышей и происходит последовательным наращиванием моноатомных слоев. Рост пленки по ФМ сопровождается характерными структурными превращениями.



До некоторой критической толщины, контролируемой энергией упругой деформации, образуется слой, аккомодированный посредством упругой деформации (ϵ_0) до полного устранения в базисной плоскости несоответствия $f_0 = (d_1 - d_2)/d_1$ параметров кристаллических решеток соответственно подложки и пленки. При этом практически всегда изменяется кристаллическая решетка пленки, а само явление называется псевдоморфизмом. При толщине $t > t_K$ происходит релаксация пленки к нормальной структуре данного материала.

Схема, иллюстрирующая рост пленок по механизму Франка и Ван дер Мерве:

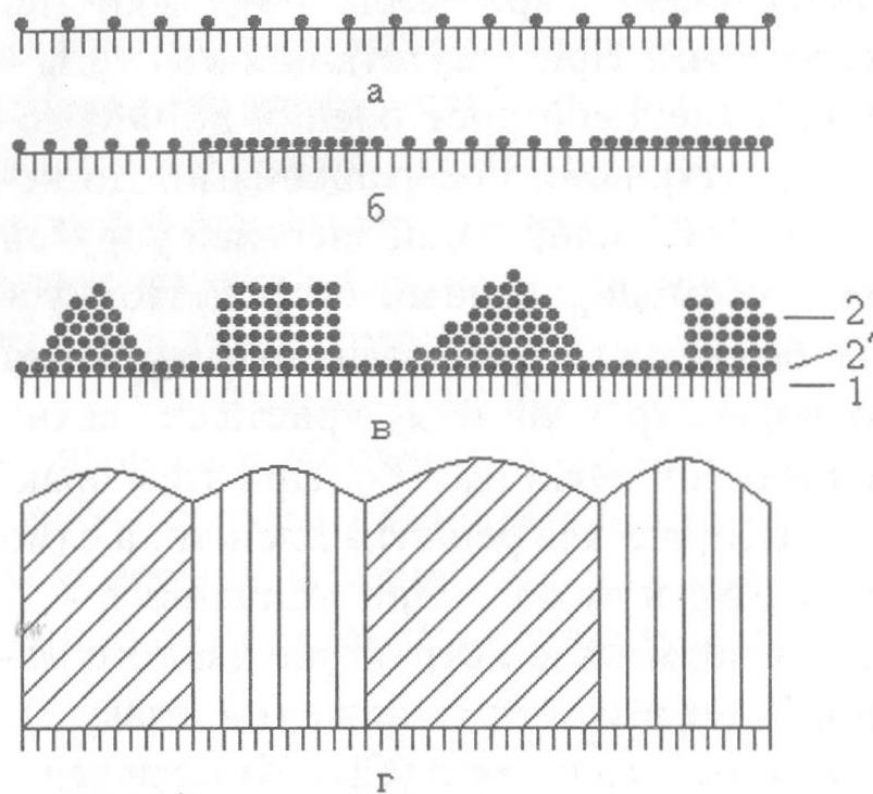
а, б – $t_2 < t_K$, $d_2 = d_1$ ($\epsilon_0 = f_0$);

в – $t_2 > t_K$, $d_2 < d_1$, d_1 и d_2 - межплоскостные

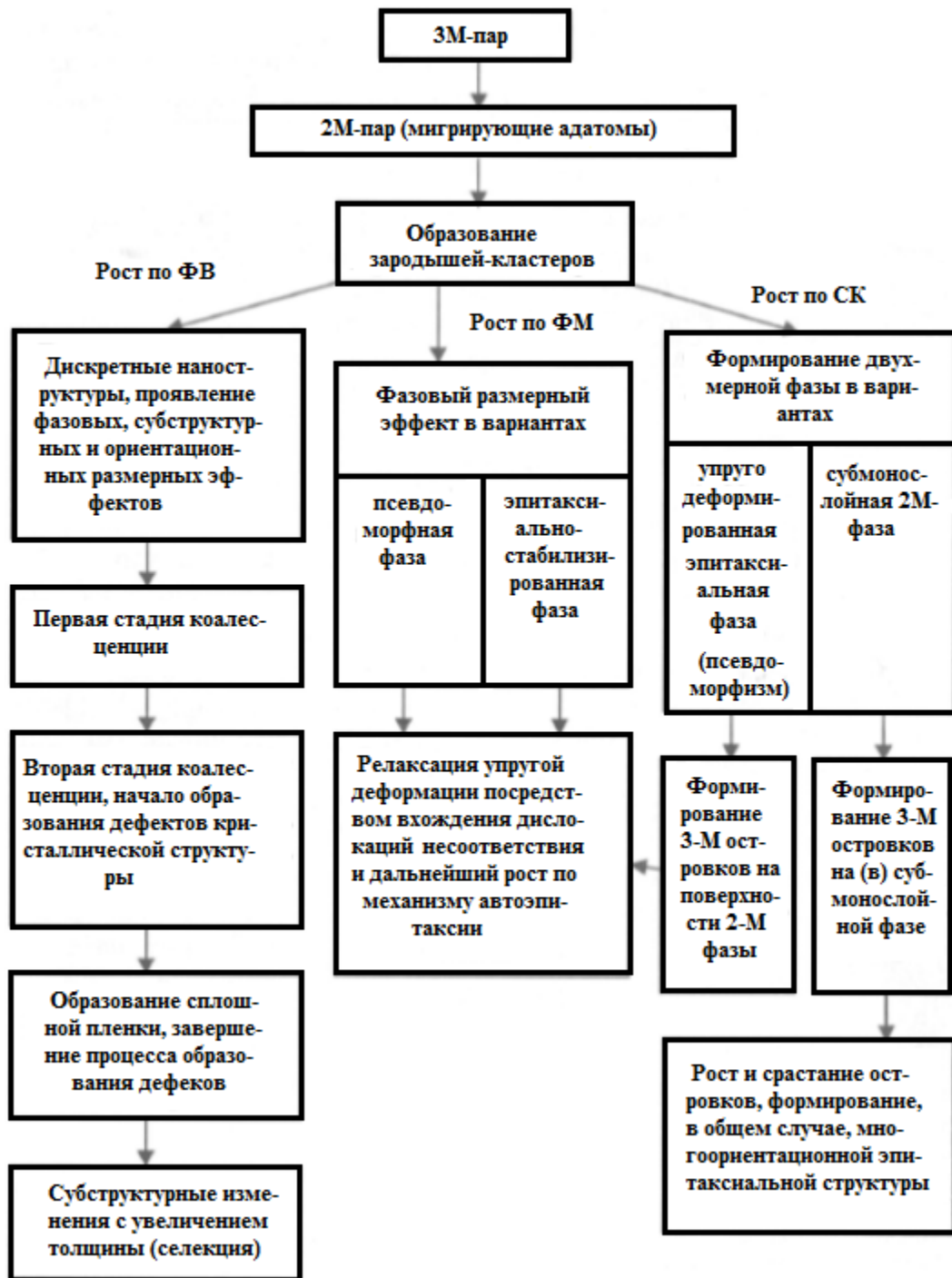
расстояния для сопрягающихся через межфазную границу плоскостей

кристаллических решеток подложки и пленки

По Странскому-Крастанову на поверхности кристалла-подложки вначале происходит послойный рост с образованием двумерных кристаллов толщиной до нескольких атомных слоев в зависимости от системы подложка - пленка, а на (или в) этом двумерном кристалле образуются дискретные островки-зародыши, и последующий рост пленки происходит как в первом варианте.



а, б - структурные переходы при $\theta < 1$;
 в - образование трехмерных островков в общем случае разной ориентации) на (или в) слоевом - покрытии;
 г - полидоменная (поликристаллическая) пленка;
 1 - подложка;
 2' - двумерное (монослойное) покрытие;
 2- трехмерные островки на (в) двумерном слое.



Механизмы роста пленок на реальных подложках.

Схема совокупности фазовых и структурных превращений при росте пленок .

- зародышевый механизм роста по модели Фольмера-Вебера (ФВ);
- послойный механизм роста по модели Ван дер Мерве (ФМ);
- механизм роста по модели Странского-Крастанова (СК).

Механизмы роста пленок на реальных подложках

Зародышевый механизм роста реализуется на атомно-гладких плотноупакованных гранях совершенного кристалла, каковыми являются грани с малыми индексами Миллера.

В основе образования, разрастания и коалесценции зародышей лежат следующие процессы:

- а) *массоперенос* в первичной фазе (с помощью атомно-молекулярного пучка, диффузионного или конвективного потока), определяющий доставку вещества к поверхности подложки и растущего слоя;
- б) *адсорбция* частиц первичной фазы на поверхности, определяющая процесс образования критических зародышей;
- в) *поверхностная диффузия* адсорбированных атомов, определяющая доставку частиц к критическим зародышам с превращением их в центры кристаллизации.

В реальных условиях рост пленок контролируется либо процессами массопереноса в первичной фазе (при кристаллизации из жидкой фазы и химическом осаждении из газовой фазы), либо поверхностной диффузией (при физическом осаждении из атомно-молекулярных пучков).

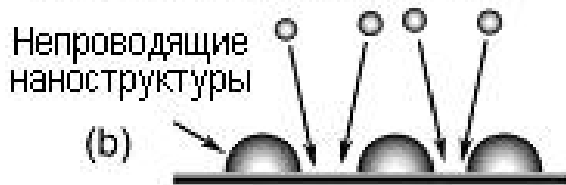
Для зародышевого механизма можно указать следующую последовательность этапов роста пленки.

1. Адатомы, размещенные на поверхности с концентрацией N_a взаимодействуют между собой, сталкиваясь в процессе диффузии, и образуют *кластеры* (скопления атомов), состоящие из i частиц. Метастабильные кластеры, находящиеся в равновесии с адсорбционным слоем, образуют *критические зародыши* с энергией образования: ΔG_i^*

Объем плазмы



Движение ионов в электрическом поле непроводящих nanoостровков



концентрация которых определяется выражением:

$$N_i^* = N_c \exp\left(-\Delta G_i^* / k_B T\right)$$

2. Критические зародыши разрастаются за счет соседних с ними адатомов, присоединяющихся в результате диффузии. По мере разрастания зародыши переходят в *островки*, форма которых зависит от свойств подложки, зародышевой фазы и условий роста.

3. При соприкосновении островков происходит их *коалесценция*, в результате чего малые островки, вливающиеся в большие, принимают преимущественно эпитаксиальную ориентацию. Коалесценция двух сильно разориентированных островков может давать на их границах дислокации несоответствия. На этапе коалесценции островков образуется сетка зародышевой фазы на поверхности подложки с пустотами, ограниченными кристаллографическими гранями.
4. Последняя стадия роста обеспечивает *заполнение пустот* островковой сетки, в результате чего возникает сплошная пленка.

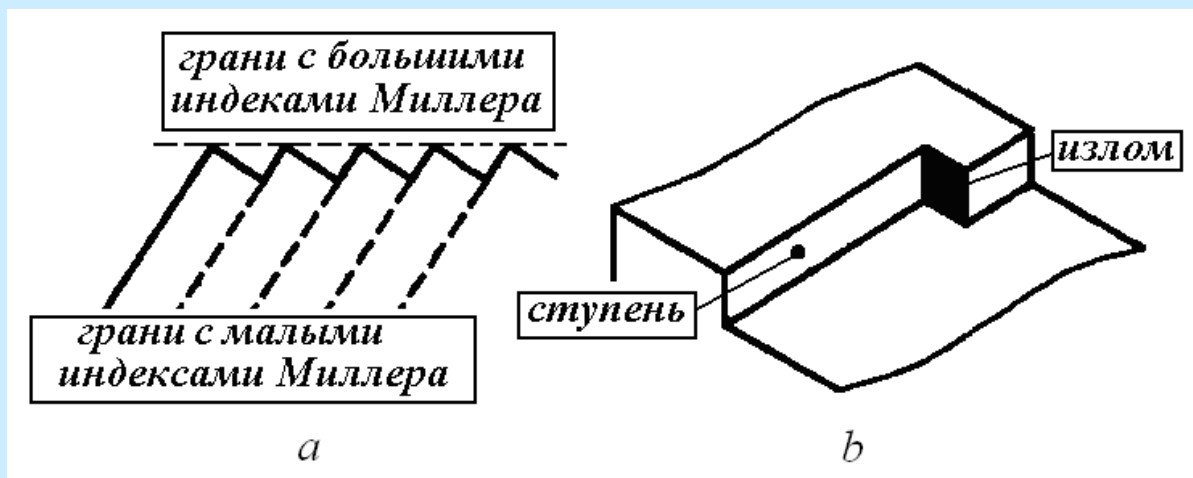
Наряду с описанным механизмом конденсации **пар-кристалл (ПК-механизм)**, в ряде случаев экспериментально наблюдается механизм конденсации **пар-жидкость-кристалл (ПЖК - механизм)**. Этот механизм обычно работает при достаточно высоких температурах подложки, таких что $T > (2/3) T_m$, где T_m — температура плавления объемного конденсируемого материала.

Поэтому на начальной стадии конденсации фазой, равновесной с паром, является жидкость в форме островков, которые при разрастании затвердевают, образуя поликристаллическую или аморфную пленку. Выделяющаяся теплота конденсации повышает температуру процесса, что содействует осуществлению ПЖК-механизма.

Послойный механизм роста

В центре совершенной грани определенном перенасыщении возникает двухмерный зародыш, который разрастается в монослой путем диффузионного присоединения адатомов к моноатомной ступени.

Тепловые флуктуации, появляющиеся при конечных температурах, приводят к возникновению изломов в ступенях.



Послойный механизм роста реализуется при наличии на поверхности подложки ступеней, источником которых является, в частности, естественная шероховатость граней с большими индексами Миллера (рис. *a*).

При низкой температуре, близкой к $T = 0$ К, фронт ступеней является атомно-гладким. Тепловые флуктуации, появляющиеся при конечных температурах, приводят к возникновению изломов в ступенях (рис. *б*).