Письма в ЖЭТФ, том 86, вып. 12, с. 879 – 883 © 2007 г. 25 декабря

Формирование наносистем при околоравновесной конденсации меди в сверхчистой инертной среде

В. И. Перекрестов[1]*, А. С. Корнющенко, Ю. А. Косминская*

Сумский государственный университет, 40007 Сумы, Украина

Поступила в редакцию 31 октября 2007 г.

Изучены механизмы самоорганизации наносистем при конденсации предельно слабых стационарных паровых потоков меди, полученных при магнетронном распылении в сверхчистом аргоне. Показано, что минимизация свободной энергии вблизи равновесной конденсации создает предпосылки для самоорганизации статистически однородных слоев нанокластеров, а также определяет переход к формированию наносистем в виде фрактальных сеток.

PACS: 68.55.–a, 81.07.Bc, 81.15.Cd

Вопросы самоорганизации статистически однородных функциональных наносистем являются ключевыми звеньями в развитии нанотехнологий. Чаще всего для получения монодисперсных островковых слоев используют близкие к равновесным условия Странски-Крастанова. В этом случае самоорганизация статистической однородности является следствием минимизации энергии упругих напряжений, возникающих в смачивающем слое [1]. Наряду с этим возможность реализации монодисперсных островковых наносистем металлов на основании механизма Фольмера-Вебера до настоящего времени не изучена. Общепринято считать, что зарождение конденсатов металлов в условиях Фольмера-Вебера основано на таких этапах как образование статистически неоднородного слоя сверхкритических зародышей, срастание или коалесценция островков, образование каналов и последующий переход к непрерывной пленке [2]. Следует подчеркнуть, что все перечисленные этапы сопровождаются интенсивным вторичным зародышеобразованием, которое в свою очередь является следствием достаточно больших пересыщений. Последнее утверждение основано на том, что обычно механизм конденсации, согласно Фольмеру-Веберу, исследовался на основании осаждения паров металлов, низкая летучесть которых существенно усложняла получение близких к равновесным условий. Конечным итогом конденсации достаточно пересыщенных паров является образование сплошных поликристаллических или эпитаксиальных слоев [2].

На примере осаждения предельно слабых паровых потоков Al и Ti нами был зафиксирован переход к образованию высокопористых трехмерных структур в виде слабо связанных друг с другом нанокристаллов [3, 4]. Однако и в этом случае какие-либо признаки самоорганизации монодисперсности островковых структур не отмечены. В последующем было установлено, что причина перехода к трехмерным высокопористым образованиям обусловлена предельным приближением к фазовому равновесию в системе окружающая среда – конденсат [5]. При этом происходит не только хорошо выраженный пространственно распределенный рост конденсата, но также наблюдается проявление фазовой селективности [6, 7].

Зарождение конденсата в условиях предельно малых пересыщений основано на барьерной нуклеации, представления о которой развиты в рамках неравновесной термодинамики и описываются кинетической теорией [8, 9]. В подобных условиях флуктуационные механизмы приводят к увеличению или уменьшению субкритических зародышей, что при повышении до определенного значения пересыщения может привести к направленной "диффузии вдоль оси размеров" к закритическим зародышам. Происходящие при этом процессы определяют предельную минимизацию свободной энергии, которая в свою очередь может вызвать самоорганизацию одинаковой формы и размера островков, а также определенного порядка в их взаимном расположении.

Принимая во внимание изложенное выше, покажем, что цель предлагаемой работы состоит в выявлении условий самоорганизации наносистем меди на основании околоравновесной конденсации в условиях Фольмера-Вебера.

Методика проведения эксперимента. Реализация необходимых технологических условий осуществлялась посредством распыления меди магнетроном на постоянном токе при давлении аргона

[1]e-mail: perv@phe.sumdu.edu.ua

10 Па, который, в свою очередь, подвергался глубокой очистке при помощи поглощения химически активных газов в процессе дополнительного распыления титана [10]. Парциальное давление химически активных остаточных газов (в основном O_2, H_2 и N_2) составляло $8 \cdot 10^{-8}$ Па. В качестве подложек использовались свежие сколы KCl.

Снижение длины свободного пробега при повышенных значениях давления рабочего газа позволило усреднить энергию ионнораспыленных атомов [11], а также организовать вблизи ростовой поверхности равновероятное поступление вещества на различные грани растущих кристаллов. При этом средняя энергия ионнораспыленных атомов на порядок превышает энергию термически испарившихся и составляет примерно 5–8 эВ [11], что соответствует температуре частиц ~ 38000 К. Наряду с этим известно [12, 13], что для неполной термической аккомодации необходима энергия конденсируемых атомов, соответствующая температуре свыше 6000 К. Следовательно, неполная термическая аккомодация способствует реиспарению адатомов и тем самым позволяет достичь близкие к равновесным условия при относительно низких температурах подложки, что, принимая во внимание низкую летучесть меди, весьма важно для решения поставленной в работе задачи. При этом предельное приближение к равновесию также стимулировалось повышенной температурой подложки ($T_c = 380\,°\mathrm{C}$) и снижением мощности разряда (P_w) до уровня, который еще позволяет наблюдать конечную скорость сверхкритического зародышеобразования.

Сформированные островковые структуры укреплялись аморфными углеродными непрерывными слоями и затем отделялись от подложек посредством растворения последних в воде. Структура и фазовый состав конденсатов исследовались при помощи просвечивающей электронной микроскопии и микродифракции электронов.

Результаты экспериментов и их обсуждение. Зародышеобразование при непосредственной близости к равновесию возможно только на активных центрах, обладающих максимальными энергиями химических связей [14]. В этой связи необходимо отметить, что на (100) ЩГК высокой активностью обладают анионные вакансии (Cl^-), образование которых происходит при облучении кристаллов элементарными частицами [15]. Значительное количество подобных активных центров, в нашем случае, может возникнуть при облучении скола KCl, выходящим от магнетрона потоком вторичных электронов [11]. В силу дискретности спектра максимально возможных энергий химических связей, можно утверждать, что существует критическая энергия химических связей E_c, ниже численного значения которой закрепление атомов на ростовой поверхности представляется маловероятным процессом. Очевидно, стремление пересыщения к нулю определяет рост E_c, что в предельном случае может ограничить спектр активных центров единственно возможным вариантом и соответствующим закреплением адатомов только на анионных вакансиях.

Анализ структуры островковых систем, полученных в столь экстремальных условиях, показал, что в начальный период их формирования на локальных участках подложки образуются тонкие слои Cu, на которых в последующем происходит нуклеация нанокластеров (см. рис.1а). Можно предположить, что формирование на локальных участках тонких базовых слоев происходит на скоплениях анионных вакансий, которые, по сути, представляют собой атомно-шероховатую поверхность калия. Для этих условий нельзя исключить образование смачивающего слоя.

На основании анализа электронограммы, представленной на рис.1а, были установлены два варианта текстуры зарождения, при которых (011) и (001) Cu‖(001) KCl. В этой связи необходимо отметить, что дальнейший рост тонкого слоя в направлениях, перпендикулярных (011) или (001) Cu, представляется весьма проблематичным, поскольку атомы, находящиеся на этих плоскостях в положении полукристалла, обладают относительно слабыми энергиями химических связей [14] или энергиями, которые уступают значению E_c.

Для анализа перехода к образованию кластеров рассмотрим выражения для скорости зародышеобразования (J) при барьерной нуклеации в следующем виде [8]:

$$J \propto \exp\left[-b/\ln^2(\zeta)\right], \tag{1}$$

где $b = 16(\alpha/k_bT)^3\sigma^3F/3$, $F = (2+\cos\phi)(1-\cos\phi)^2$, ϕ – контактный угол кластера с поверхностью, $\zeta = n/n_e$ – пересыщение, определяемое отношением текущей (n) к равновесной (n_e) концентраций адатомов, α – поверхностная энергия кластера, σ – площадь, занимаемая одним адатомом, T – температура ростовой поверхности.

Прежде всего на основании (1) можно утверждать, что с приближением к равновесию (стремлении n к n_e) многократно возрастает чувствительность скорости зародышеобразования к форме и поверхностной энергии кластеров. Из анализа зависимости $F(\phi)$ также следует вывод о том, что этап зарождения кластеров на базовом тонком слое должен

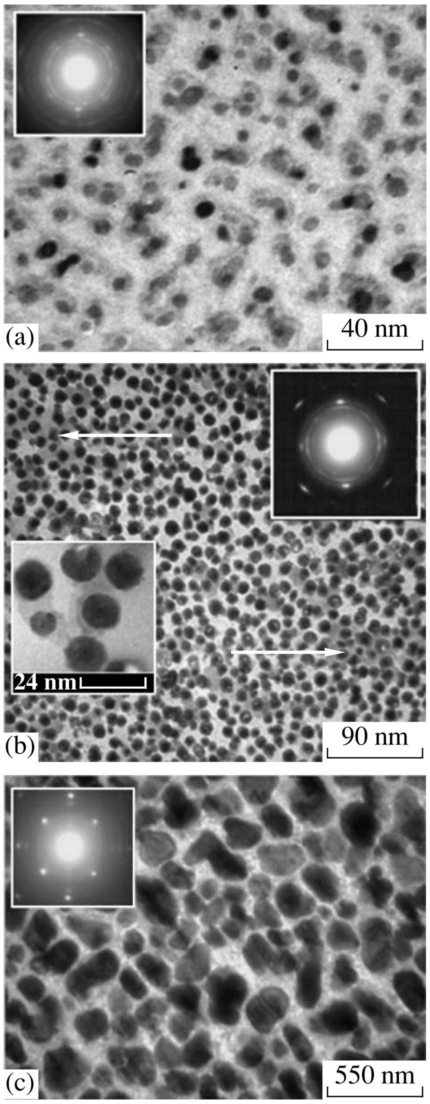

Рис.1. Структура островковых конденсатов меди (a) и (b) – $P_w = 24$ Вт и соответственно время осаждения 8 и 12 мин; (c) – $P_w = 28$ Вт, время осаждения 5 мин

происходить при $\phi < \pi/2$. Очевидно, такой вариант возможен при достижении площади базового слоя определенной величины. В последующем наблюдается увеличение ϕ посредством повышения объемности кластеров. Последнее предположение подтверждается тем, что кластеры при малых изменениях радиуса шарового сегмента за счет повышения объемности постепенно приобретают темный оттенок (см. рис.1a и b).

Известно [16], что нанокластеры ГЦК металлов могут формироваться на основании икосаэдрических, гексагональных или ГЦК структур. В нашем случае электронографические исследования указывают (см. рис.1 и 5) на зарождение нанокластеров с ГЦК решеткой, параметры которой близки к массивному состоянию меди. По-видимому, это объясняется нуклеацией, копирующей структуру базового тонкого слоя. Кластеры с ГЦК структурой можно получить на основании ограненности, в основу которой положена плоскость (210) (см. рис.2). Минимизация

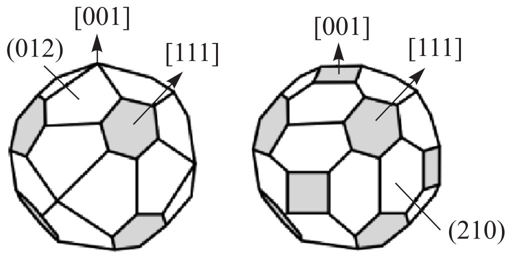

Рис.2. Габитусы кластеров (светлые грани построены на базе (210))

свободной энергии в этом случае определяется округлыми формами и наиболее прочными химическими связями для атомов, находящихся в положении полукристалла на (210) [14]. С другой стороны, достаточно выраженная немонотонность зависимости плотности поверхностной энергии кластеров от количества в них атомов [16, 17], при определенной последовательности встраивания атомов, может снизить работу по их формированию.

При увеличении времени конденсации в технологических условиях предыдущего эксперимента площадь тонкого базового слоя возрастает (см. направление стрелок на рис.1b), что объясняется дальнейшим повышением концентрации анионных вакансий. Учитывая достаточно медленный процесс конденсации, а также анализируя динамику изменения дисперсности кластерных структур (см. рис.1a и b) и соответствующих им гистограмм (см. рис.3a и b), можно сделать вывод о важной роли в самоорганизации статистической однородности созревания по Оствальду. При этом характер распределения нанокластеров по размерам как результат созревания по Оствальду, хорошо согласуется с теоретическими представлениями [18], а среднее отклонение от среднего расстояния между кластерами в процессе их роста снизилось от 45 до 18% (см. рис.3c и d). Дополнительным фактором, подтверждающим созревание по Оствальду, является снижение концентрации кластеров в процессе их формирования примерно на 10–17%. Однако необходимо отметить, что в нашем случае созревание по Оствальду является следствием не только снижения пересыщения и соответствующего роста размера критического зародыша [19], но также и стимулирующего воздействия на ростовую поверхность кон-

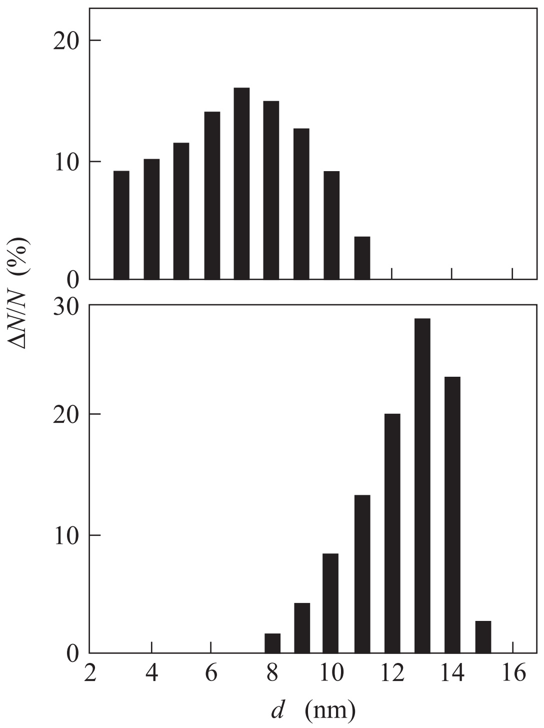

Рис.3. Распределение островков по размерам: (a) и (b) – гистограммы, относящиеся к структурам, которые соответственно приведены на рис. 1a и b

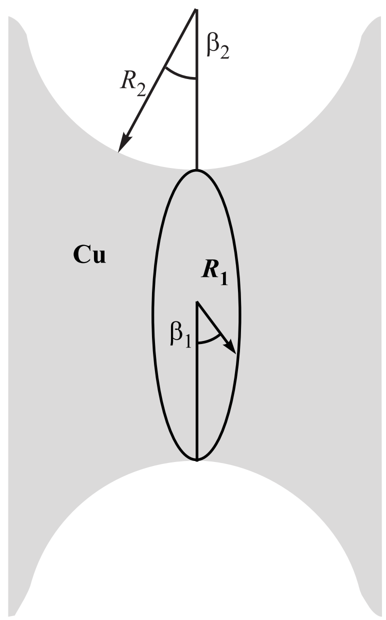

Рис.4. Геометрическая модель области сращивания

денсируемыми атомами и вторичными электронами, обладающими повышенными энергиями. В этой связи выключение магнетронного распылителя должно приводить к определенному замораживанию процесса созревания по Оствальду.

Даже при незначительном повышении мощности разряда процесс кластерообразования нарушается переходом к эпитаксиальному росту достаточно крупных островков (см. рис.1c).

В формировании высокопористых наносистем важное место занимает специфика перехода к структуре, представляющей собой систему взаимосвязанных кластеров. Для понимания сути происходящих при этом процессов рассмотрим модель области сращивания двух кластеров (см. рис.4), в центральной части которой условие равновесия определяется соотношением Херринга:

$$\mu_c - \mu_k = \frac{\Omega}{R_1}\left(\alpha + \frac{\partial^2\alpha}{\partial\beta_1^2}\right) - \frac{\Omega}{R_2}\left(\alpha + \frac{\partial^2\alpha}{\partial\beta_2^2}\right), \qquad (2)$$

где μ_c и μ_k – химические потенциалы соответственно пара и конденсата; Ω – удельный объем, занимаемый в кристалле атомом; R_1, R_2, β_1 и β_2 – радиусы кривизны и соответствующие углы в области сращивания (см. рис.4). Для упрощенной изотропной модели $\partial^2\alpha/\partial\beta_1^2 = 0$ и $\partial^2\alpha/\partial\beta_2^2 = 0$. Если при этом $R_1 > R_2$, условие равновесия (2) будет выполняться даже в случае, когда $\mu_k > \mu_c$. Следовательно, в непосредственной близости к равновесию момент контакта островков является сигналом для переориентации диффузионных потоков и соответствующего более ускоренного роста конденсата в области сращивания. При этом в зависимости от структурного состояния контактной поверхности может произойти либо утолщение перешейка (см. рис.5a), либо зарождение новых кластеров (см. направление стрелок на рис.5b). По-видимому, в этом случае общеизвестный вариант ростовой коалесценции невозможен по причине предельной минимизации поверхностной энергии кластеров. Другими словами, начальный момент коалесценции должен сопровождаться существенным повышением поверхностной энергии, что является непреодолимым потенциальным барьером на пути этого процесса.

В отдельных случаях, в силу неравномерности распределения активных центров по поверхности подложки, может наблюдаться ярко выраженный предпочтительный рост участков с повышенной плотностью контактирующих друг с другом кластеров (см. рис.5c). При этом перераспределение диффузионных потоков блокирует рост других участков конденсата. В то же время более равномерное распределение кластеров, а также специфика преимущественной конденсации вещества на границе их сращивания определяют формирование трехмерных фрактальных сеток (см. рис.5d).

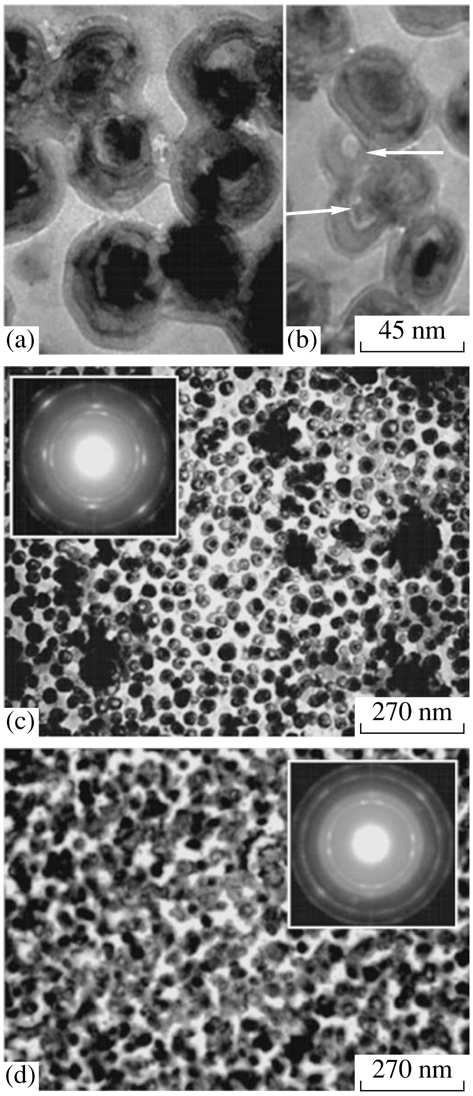

Рис.5. Варианты формирования наносистем по истечении времени конденсации 20 мин

Таким образом, в работе установлено, что существующие до настоящего времени традиционные представления о механизме конденсации металлов в условиях Фольмера-Вебера ограничиваются только достаточно высокими пересыщениями, а в условиях, предельно близких к равновесным, можно сформировать наносистемы кластеров. При этом околоравновесная конденсация и созревание по Оствальду, которые поддерживаются воздействием частиц на ростовую поверхность, являются необходимыми предпосылками самоорганизации статистической однородности наносистем, а переход к формированию фрактальных сеток обусловлен вторичным зарождением нанокластеров и преобладающей конденсацией в области их сращивания.

---

1. O. P. Pchelyakov, Yu. B. Bolkhovityanov, A. V. Dvurechenskii et al., Thin Solid Films **367**, 75 (2000).
2. Л. С. Палатник, М. Я. Фукс, В. М. Косевич, *Механизм образования и субструктура конденсированных пленок*, М.: Наука, 1972, стр. 318.
3. В. И. Перекрестов, С. Н. Кравченко, А. В. Павлов, ФММ **88**, 72 (1999).
4. В. И. Перекрестов, А. В. Коропов, С. Н. Кравченко, ФТТ **44**, 1131 (2002).
5. В. И. Перекрестов, Письма в ЖТФ **31**, 41 (2005).
6. В. И. Перекрестов, А. В. Павлов, Письма в ЖЭТФ **73**, 17 (2001).
7. В. И. Перекрестов, Ю. А. Косминская, Письма в ЖЭТФ **78**, 258 (2003).
8. С. А. Кукушкин, А. В. Осипов, УФН **168**, 1083 (1998).
9. H. S. Nalwa, *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, Academic Press, Boston, 2000.
10. В. И. Перекрестов, С. Н. Кравченко, Приборы и техника эксперимента **3**, 123 (2002).
11. Б. С. Данилин, *Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок*, М.: Энергоатомиздат, 1989.
12. F. O. Goodman, Phys. Chem. Solids **23**, 1269 (1962).
13. F. O. Goodman, Phys. Chem. Solids **24**, 1451 (1963).
14. А. А. Чернов, *Процессы кристаллизации*, М.: Наука, 1980.
15. G. I. Distler, J. Grystal Growth **3**, 175 (1968).
16. Ч. Пул, Ф. Оуэнс, *Нанотехнологии*, М.: Техносфера, 2006.
17. Б. В. Смирнов, *Физика фрактальных кластеров*, М.: Наука, 1991.
18. Р. Д. Венгренович, Ю. Д. Гудыма, С. В. Ярема, ФТП **35**, 1440 (2001).
19. С. А. Кукушкин, А. В. Осипов, ЖЭТФ **113**, 2193 (1998).