## 04;05;11;12 Проявление селективных процессов при формировании слоев алюминия вблизи фазового равновесия в системе плазма-конденсат

© В.И. Перекрестов, А.С. Корнющенко, Ю.А. Косминская

Сумский государственный университет, 40007 Сумы, Украина e-mail: perv@phe.sumdu.edu.ua

(Поступило в Редакцию 25 сентября 2007 г. В окончательной редакции 29 января 2008 г.)

Изучены механизмы порообразования в конденсатах алюминия при использовании принципиально нового технологического подхода, основанного на применении самоорганизованных распылительных систем. Установлено, что основные технологические параметры порообразования определяются близостью к фазовому равновесию в системе плазма-конденсат и преобладающим вкладом в поатомную сборку конденсата структурной или полевой селективностей.

PACS: 68.55.-a, 81.15.Cd, 81.07.Bc

#### Введение

Вследствие использования высокопористых материалов в топливных элементах, сенсорах, катализаторах, фильтрах и других устройствах технологии порообразования вызывают неослабевающий интерес. Существующие способы формирования пористых структур, как правило, основаны на привлечении многоступенчатых технологических процессов [1,2].

Используя высоколетучее вещество в системе парконденсат, можно относительно просто получить пористые структуры. Так, хорошо известно, что в силу высоких равновесных давлений паров воды при температурах ниже 273 К близкие к фазовому равновесию условия конденсации легкодостижимы даже при осаждении интенсивных паровых потоков. При наличии необходимой стационарности процесса это способствует ускоренному формированию пористых слоев изморози. Для этих условий в качестве степени пересыщения вблизи равновесия можно использовать значение разности химических потенциалов пара и конденсата в виде [3]

$$\Delta \mu = (\Omega_v - \Omega_k) \Delta P + (s_v - s_k) \Delta T, \qquad (1)$$

где  $\Delta P$  и  $\Delta T$  — соответственно отклонение давления паров и температуры от значений, отвечающих точке на кривой равновесия пар—конденсат;  $\Omega_v$  и  $\Omega_k$  — удельные объемы, приходящиеся на одну частицу соответственно в паре и конденсате;  $s_v$  и  $s_k$  — энтропии соответственно пара и конденсата.

При одинаковых температурных условиях равновесное давление паров подавляющего большинства металлов на десятки порядков уступает равновесному давлению паров воды [4]. Учитывая эти особенности, а также (1), можно говорить о том, что получить пористые структуры в системе пары металлов-конденсат, используя достаточно малые значения  $\Delta \mu$ , чрезвычайно сложно, так как для этого необходимо осаждать предельно слабые паровые потоки при максимально возможной температуре ростовой поверхности. Переход к системе плазма-конденсат существенно упрощает решение поставленной задачи. Так, контакт плазмы с ростовой поверхностью способствует повышению энергии адатомов, что усиливает их реиспарение даже при относительно низкой температуре подложки.

Цель предлагаемой работы состоит в изучении механизмов порообразования в конденсатах алюминия, сформированных на границе раздела плазма—конденсат. Выбор алюминия в качестве модельного объекта исследований обусловлен тем, что равновесное давление его паров даже при температуре плавления составляет всего лишь  $\sim 10^{-7}$  Pa [4], что практически исключает порообразование в системе пар-конденсат.

# Условия порообразования и методика проведения эксперимента

В системе плазма-конденсат вместо энергий химических связей атомов на ростовой поверхности целесообразно использовать эффективные энергии химических связей в виде:  $E_e = -E_a + (E_s \pm \Delta E) (E_a - )$  энергия химической связи на ростовой поверхности в системе пар-конденсат; E<sub>s</sub> — средняя энергия, передаваемая атомам со стороны плазмы;  $\Delta E$  — отклонение от  $E_s$ ). Снижение Еа до эффективного численного значения способствует предельному приближению к равновесию, что и определяет переход от ускоренного формирования сверхкритических зародышей за счет флуктуаций в диффузионном поле адатомов [5] к барьерной нуклеации [6]. Наряду с этим поатомная сборка конденсата вблизи равновесия реализуется за счет встраивания атомов в изгибы моноступенек роста кристаллов, дефекты кристаллической решетки, границы сращивания кристаллов и т.д. Важно отметить, что плотность подобных активных центров ограничена критической энергией химических связей  $(E_c)$ , ниже численного значения которой поатомное встраивание в ростовую поверхность проходит с пренебрежимо малой вероятностью [7]. Относительно малая плотность активных центров и является предпосылкой порообразования [8,9]. При достаточно больших пересыщениях может наблюдаться либо статистическое осаждение вещества, либо формирования конденсата через ускоренное образование многоатомных критических зародышей [10,11]. В последних двух вариантах практически любая точка ростовой поверхности, вне зависимости от ее структурного состояния, может служить основой для закрепления конденсируемого вещества, что исключает селективные процессы.

Причины проявления пространственно распределенной селективности роста конденсата не ограничиваются структурным состоянием ростовой поверхности. В связи с этим необходимо отметить, что вблизи равновесия кривизна ростовой поверхности не только напрямую влияет на  $\Delta \mu$  [3], но и определяет (при наличии смещения на подложкодержателе) флуктуации напряженности электрического поля над ростовой поверхностью, что также перераспределяет осаждаемые потоки ионов. В дальнейшем возможный самоусиливающийся локальный рост конденсата в областях с повышенным значением напряженности электрического поля будем называть полевой селективностью, а избирательную конденсацию на активных центрах структурного происхождения структурной селективностью.

В силу того что рельеф ростовой поверхности в процессе формирования конденсата постоянно претерпевает изменения, на микроуровне непрерывно происходят изменения пересыщения. По этой причине можно рассматривать только локальную стационарность процесса, под которой следует понимать постоянство численного значения и положения  $E_c$  в неизменном спектре эффективных энергий возможных химических связей. Строго говоря, такие условия стационарности выполняются только в ограниченном интервале времени конденсации.

Поскольку взаимодействие химически активных газов с ростовой поверхностью вызывает изменения спектра энергий химических связей, и вслед за этим происходит трансформация селективных процессов, более воспроизводимый результат можно получить в достаточно чистой инертной среде. В работе минимизация парциальных давлений химически активных газов до  $8 \cdot 10^{-8}$  Ра достигалась за счет очистки аргона по методике [12].

Суммируя изложенное выше, можно говорить о том, что формировать высокопористые архитектурные формы на границе раздела плазма—конденсат можно только за счет поатомной сборки, по крайней мере, в условиях временной локальной стационарности. При этом для получения воспроизводимого результата определяющим является использование достаточно чистого рабочего газа, а формирование объемных архитектурных форм требует соответствующего привлечения объемного диффузионного поля, т. е. использование повышенных давлений рабочего газа.



Рис. 1. Сечение распылительной системы: *1* — магнитная система распылителя; *2* — водоохлаждаемый держатель подложки и распыляемой мишени; *3* — подложка; *4* — распыляемая мишень; *5* — анода; *6* — силовые линии электрического поля; *7* — заслонка.

Предложенный в работе технологический подход базируется на самоорганизации технологического процесса. Основу такой самоорганизации составляет низкотемпературный тлеющий разряд, стабилизированный магнетронным эффектом [7], в отдельных случаях, совместно с эффектом полого катода [8,9]. При этом определяющим является возможность получения конденсатов при повышенных давлениях (~ 20 Pa) рабочего газа, а также одинаковый потенциал распыляемой мишени и подложкодержателя.

В настоящей работе используется система, которая создана на базе магнетронного распылителя с цилиндрической симметрией, работающего на постоянном токе (рис. 1). После глубокой очистки аргона и открытия заслонки 7 обратные диффузионные потоки распыленного вещества конденсируются на подложку 3. В силу направленности силовых линий электрического поля 6 и относительно больших значений давления рабочего газа основной поток распыленного вещества фокусируется на подложку. Следует отметить, что всего лишь один высокостабилизированный источник питания системы позволяет самоорганизовать все технологические параметры (температуру ростовой поверхности, интенсивноси осаждаемого потока и воздействия плазмы), необходимые для конденсации вблизи равновесия. При этом синхронное изменение технологических параметров при варьировании мощности разряда в ограниченных пределах способствует самоорганизации стационарности процесса. Например, с повышением мощности разряда одновременно возрастает осаждаемый поток, а также температура ростовой поверхности и воздействующий на нее поток плазмы. В этом случае взаимосвязанные суммарные изменения технологических параметров могут привести к неизменности коэффициента конденсации и значения Е<sub>c</sub>. Таким образом, в системах подобного типа происходит самоорганизация не только близких к равновесным условиям, но и определенной стационарности процесса. При этом изменять механизм конденсации можно при помощи таких достаточно контролируемых параметров управления, как мощность разряда и давление рабочего газа.



**Рис. 2.** Микроструктура конденсатов алюминия, сформированных на основе структурной селективности ( $a - P = 2.4, P_{Ar} = 20$ ; b - 2.6, 20; c - 6.4, 20; d - 6.4, 25; e - 6.4, 20 Ра, начальный этап роста конденсата; f - P = 10.9 W,  $P_{Ar} = 20$  Ра).

При использовании предлагаемого устройства реиспарившиеся адатомы, как правило, повторно ионизируются и под действием электрического поля вновь направляются на ростовую поверхность [13]. Следовательно, кольцевой механизм массопереноса вблизи подложки не только усиливает объемное диффузное поле, но и позволяет экономно использовать распыленный материал, повышая при этом скорость наращивания конденсата.

Слои алюминия формировались на стеклянных подложках, а структурные исследования проводились при помощи растровой электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа.

# Экспериментальные результаты и их обсуждение

В основу двух серий экспериментов положены исследования механизмов структурообразования конденсатов алюминия в зависимости от преобладающего вклада структуры или полевой селективностей. Очевидно, проявления полевой селективности следует ожидать при повышенных напряжениях (мощностях) разряда и пониженных давлениях рабочего газа. Так, изменение технологических параметров в указанном направлении, с одной стороны, повышает напряженность электрического поля над ростовой поверхностью, а с другой — увеличивает длину свободного пробега ионов, что определяет более эффективное изменение траектории их движения под действием электрического поля.

Вначале рассмотрим закономерности изменения структуры конденсатов, в основу формирования которых положена структурная селективность. На рис. 2 представлен ряд микроструктур, сформированных при использовании предельно малых мощностей разряда (P = 2.4 - 10.9 W), относительно больших давлений  $(P_{Ar} = 20 - 25 \text{ Pa})$  рабочего газа, а также водоохлаждаемого подложкодержателя. Проанализировав ряд представленных микроструктур (см. рис. 2, a-c), можно сделать вывод об увеличении средних размеров кристаллов от одного до двух микрометров при условии, что мощность разряда возрастает от 2.4 до 2.6 W. Наряду с этим изменение мощности разряда от 2.6 до 6.4 W практически не оказывает влияния на процесс структурообразования (см. рис. 2, b и c), что подтверждает высказанное ранее предположение о неизменности стационарности с изменением в ограниченных пределах мощности



**Рис. 3.** Рентгенограммы структур, предстваленных на рис. 2 и 4 (*a* — рис. 2, *e*; *b* — рис. 2, *a*-*c*; *c* — рис. 2, *d*; *d* — рис. 2, *f*; *e* — 4, *a*, *b*).

Значения Zi для различных кристаллографических плоскостей алюминия [3]

Плоскость	(210)	(531)	(311)	(110)	(100)	(111)
$Z_1 Z_2 Z_3$	6210	630	5310	5210	412	339

разряда. Анализ представленных микроструктур также указывает на два различающиеся во времени этапа в их формировании. Так, в начальный период конденсации происходит образование слоя слабо связанных друг с другом наноразмерных кристаллов (см. рис. 2, e), текстура зарождения которых определяется параллельностью поверхности подложки плоскостям алюминия (111) и (001) (см. рис. 3, a).

Следует отметить, что наличие двух установленных текстур зарождения представляется вполне закономерным, поскольку в условиях Фольмера—Вебера для системы алюминий—стекло и близости к равновесию (больших значений  $E_c$ ) наиболее высокая энергия связи атомов алюминия на поверхности подложки реализуется при условии ее застройки наиболее плотноупакованными плоскостями.

Переход ко второму этапу сопровождается усилением роста конденсата в направлении [001] (см. рис. 3, b) с характерным одинаковым габитусом кристаллов, построенным на базе плоскости (210) (см. рис. 2, b).

Для понимания подобного рода смены механизмов структурообразования проведем оценочную характеристику спектра эффективных энергий химических связей для атомов алюминия, находящихся на различных кристаллографических плоскостях в положении полукристалла. Пусть для конкретной кристаллографической плоскости (*hkl*) эта энергия принимает значение  $E_{(hkl)}$ . Очевидно,  $E_{(hkl)}$  будет пропорциональна количеству соседних атомов *i*-го порядка ( $Z_i$ ). Для алюминия, обладающего ГЦК-решеткой, набор значений  $Z_1, Z_2$  и  $Z_3$  представлен в таблице.

Из приведенных табличных данных следует, что в случае достаточной близости к равновесию формирование структуры должно происходить исключительно на базе застройки плоскостей типа (210). Другими словами, переход ко второму этапу формирования конденсата определяется снижением пересыщения, вследствие чего Ес приняла численное значение, определяемое неравенством  $E_{(210)} > E_c > E_{(531)}$  (см. таблицу). Подобное снижение пересыщения возможно за счет повышения температуры ростовой поверхности (Т<sub>с</sub>) при уменьшении от нее теплоотвода за счет утолщения конденсата. Следует также подчеркнуть, что достаточно близкие к равновесию условия исключают вторичное зарождение кристаллов и способствуют размытию кристаллической огранки (см. рис. 2, а и с). В конечном итоге, такие условия являются предпосылкой к формированию столбчатых структур.

Повышение давления рабочего газа до 25 Ра в условиях неизменности всех прочих технологических

параметров усиливает обратный диффузионный поток, что является причиной роста пересыщения. Этот факт подтверждается ослаблением текстуры конденсатов (см. рис. 3, c) и более выраженной огранкой кристаллов (см. рис. 2, d). Следует также отметить, что конденсация при более высоких давлениях приводит к размытию установленной ранее границы между двумя этапами наращивания конденсата и способствует вторичному зарождению кристалов. В конечном итоге, это определяет формирование структуры в виде нагромождения слабосвязанных друг с другом кристаллов. Однако и в этом случае близость к равновесию проявляет себя в том, что практически вся ростовая поверхность базируется на плоскости (210) (см. рис. 2, d).

Переход к принципиально иному механизму порообразования происходит при повышении мощности разряда до 10.9 W (см. рис. 2, f). При этом на основании рентгеновских исследований установлено, что в отличие от ранее представленных вариантов структурообразования два вида текстуры зарождения конденсатов (см. рис. 3, a) сохраняются на протяжении всех последующих этапов их формирования (см. рис. 3, d). Следовательно, переход от столбчатой к лабиринтной структуре можно объяснить разнонаправленностью роста и последующим объединением кристаллов. Для понимания сути происходящих при этом процессов были изучены этапы формирования конденсата при наличии только одной текстуры зарождения ((111) || поверхности подложки), сформированной без охлаждения подложкодержателя.

Поскольку плоскость (111) характеризуется самой высокой упаковкой, снижение пересыщения (повышение численного значения Е<sub>c</sub>) должно неизбежно привести к преобладанию соответствующего типа текстуры (см. рис. 3, е). При этом, как следует из приведенных на рис. 4, а и b микроструктур, подобный вариант текстуры зарождения, несмотря на развитую ростовую поверхность, существенно усложняет переход к порообразованию. По-видимому, подобное структурообразование определяется малыми значениями  $E_{(111)}$  (см. таблицу), т.е. неравенством  $E_c \gg E_{(111)}$ . В этом случае после зарождения конденсата на еще не разогретой подложке дальнейший его рост посредством встраивания атомов на плоскости (111) исключается. Следовательно, необходимым условием формирования конденсата является искривление ростовой поверхности за счет появления кристаллографических плоскостей с более высокими значениями E<sub>(hkl)</sub>. Как следует из микроструктуры, приведенной на рис. 4, b, на завершающем этапе структурообразования происходит зарождение и рост кристаллов, в основном ориентированных параллельно поверхности подложки. Среди возможных причин такой направленности роста можно выделить формирование габитуса кристаллов на базе плоскости (210), которые, как было показано выше (см. рис. 2, b, d), достаточно эффективно зарождаются на плоскости (001). Естественно, при более высоких пересыщениях такой вариант роста будет проявляться в большей степени, что, возможно, и послужило причной формирования лабиринтных структур, представленных на рис. 2, f.



**Рис. 4.** Микроструктура начального (a) и конечного (b) этапов формирования конденсатов алюминия при использовании неохлаждаемого подложкодержателя ( $P_w = 6.4$  W,  $P_{\rm Ar} = 20$  Pa).

Перейдем к анализу серии экспериментальных результатов по формированию структур в условиях возможного проявления полевой селективности, т.е. при использовании относительно низких давлений рабочего газа (~1 Pa) и варьировании мощности разряда в пределах 1.8 до 72 W. Систематизация спектра полученных при этом структур позволила выделить наиболее характерные из них (рис. 5, a-e), а также зафиксировать проявление полевой селективности. Так, при относительно малых мощностях разряда (1.8-2.4 W), т.е. в отсутствие существенных электрических полей, механизм формирования конденсатов можно вполне объяснить на основании структурной селективности. Этот вывод подтверждается кристаллической огранкой структурных элементов и отсутствием развития выступающих над ростовой поверхностью частей ростовой поверхности (см. рис. 5, a и b). При этом, так же как и в рассмотренных ранее случаях, зарождение конденсатов происходит посредством застройки плоскостей (111) и (001) алюминия параллельно поверхности подложки. Особенности сформированной при минимальной мощности разряда структуры, представленной на рис. 5, а, можно объяснить чередой повторных зарождений кристаллов на



**Рис. 5.** Микроструктура конденсатов алюминия, сформированных на основе структурной и полевой селективности при  $P_{Ar} = 1$  Ра (a - P = 1.8; b - 2.4; c - 3.4; d - 10.4; e - 72 W; f и g - рентгенограммы структур, приведенных соответственно на рис. 5, d и <math>e).

активных центрах ростовой поверхности. Анализ текстуры зарождения и роста, а также характера пористости структуры, представленной на рис. 5, b, подтверждает ранее высказанное предположение о том, что основой образования трехмерной лабиринтности является слияние разнонаправленно растущих кристаллов.

При переходе к мощности разряда 3.4 W в механизме структурообразования происходят важные изменения, связанные с образованием мезапористой структуры без каких-либо признаков кристаллической огранки (см. рис. 5, *c*). Отсутствие последней можно объяснить предельной близостью к равновесию системы плазма-конденсат и соответствующим выполнением неравенства  $E_c \ge E_{(210)}$ . В этом случае свободная энергия моноступеньки роста, определяемая соотношением  $\alpha_i = n(E_1 - kT_c \ln(1 + 2\exp(-E_1/kT_c)))$  ( $E_1$  — половина энергии связи между соседними атомами первого порядка; n — суммарное число некомпенсированных связей на единицу длины атомно гладкой моноступеньки), обращается в нуль [3]. При смене знака  $\alpha_i$  размы-



Рис. 6. Графики зависимостей  $\alpha_i(T_c)$  для различных  $E_1$  (1 - 0.06; 2 - 0.05; 3 - 0.048; 4 - 0.045; 5 - 0.03 eV).

ваются моноступеньки роста даже на плоскости (210), что в конечном итоге определяет переход от послойного наращивания ограненных кристаллов к нормальному их росту на основании конденсации на атомно шероховатой поверхности [3].

На основании графиков  $\alpha_i(T_c)$  для различных  $E_1$ (рис. 6) было установлено, что смена знака  $\alpha_i$  в области температуре плавления алюминия, происходит при  $E_1 = 0.05$  eV. Явно заниженное значение  $E_1$  такого перехода подтверждает необходимость использования эффективных энергий химических связей. Наряду с этим смена тангенциального на нормальный рост кристаллов исключает анизотропию скорости их наращивания в различных кристаллографических направлениях. По-видимому, эти условия минимизируют проявления структурной селективности и способствуют зарастанию макропор до мезоразмерных образований (см. рис. 5, *c*). Следует отметить, что уменьшение размеров пор стимулируется снижением поверхностной энергии конденсата.

К числу важных особенностей структуры, представленной на рис. 5, с, необходимо также отнести появление признаков опережающего роста отдельных выступающих частей конденсата на основании полевой селективности, причем эта тенденция усиливается при дальнейшем повышении мощности разряда до 10.4 W. Так, основной причиной формирования на мезопористом слое развитой макропористой структуры, представленной на рис. 5, d, является полевая селективность. Основанием для подобного утверждения является отсутствие кристаллической огранки и достаточно выраженная столбчатость структуры. Наряду с этим повышение мощности разряда до 72 W приводит к формированию структуры, основой которой являются крупные (до  $40\,\mu m$ ) слабосвязанные друг с другом мезопористые поликристаллы (см. рис. 5, e). Можно предположить, что подобные структуры формируются за счет объединения макропористых фрагментов при переходе к отмеченному ранее нормальному росту кристаллов. По-видимому, в этом случае роль полевой селективности ограничивается укрупнением поликристаллов.

Отличительной особенностью проявления полевой селективности также является усиление роста кристаллов в направлении [011] (см. рис. 5, *f* и *g*).

В заключение необходимо отметить, что приведенный в работе ряд микроструктур вовсе не отражает всех возможностей саморганизованных ионных распылителей. По-видимому, комбинируя в определенной последовательности структурную и полевую селективности при запрограммированном изменении условий стационарности, можно произвести поатомную сборку неограниченного спектра архитектурных форм, в том числе и достаточно востребованных наноразмерных систем. С этой точки зрения самоорганизованные ионные распылители могут стать важным звеном в развитии нового нанотехнологического направления.

#### Выводы

1. Проявление селективных процессов и соответствующее порообразование наблюдаются в условиях соизмеримости  $E_c$  со значением максимальной эффективной энергии  $E_{(210)}$ , что подтверждает близость к равновесию системы плазма-конденсат.

2. Различные механизмы порообразования в пределах одного технологического цикла основаны на последовательных изменениях условий стационарности, определяемых снижением пересыщения. При этом смена механизмов конденсации происходит при равенстве критической энергии значениям  $E_{(hkl)}$ .

3. Переход от послойного к нормальному росту кристаллов и сопутствующее уменьшение поверхностной энергии способствует зарастанию макропор до мезоразмерных образований.

### Список литературы

- [1] Апель П.Ю., Березкин В.В., Васильев А.Б. и др. // Мембраны. 2006. Т. З. Вып. 31. С. 45–54.
- [2] Малышевский В.А., Фармаковский Б.В. // Сб. докл. Харьковской нанотехнологической ассамблеи. Харьков: ИПП "Контраст", 2007. С. 88.
- [3] Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. Современная кристаллография. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980. Т. 3. 408 с.
- [4] Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майселла, Р. Гленга. М.: Сов. радио, 1977. Т. 1. 662 с.
- [5] Палатник Л.В., Фукс М.Я., Косевич В.М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М.: Наука, 1972. 318 с.
- [6] Кукушкин С.А., Осипов А.В. // УФН. 1998. Т. 168. Вып. 10. С. 1083–1116.
- [7] Перекрестов В.И., Корнющенко А.С., Косминская Ю.А. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. Вып. 20. С. 1–6.

- [8] Перекрестов В.И. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. Вып. 19. С. 41–46.
- [9] Перекрестов В.И., Косминская Ю.А. // Письма в ЖЭТФ. 2003. Т. 78. Вып. 4. С. 258–264.
- [10] Бакай А.С., Стрельницкий В.Е. Структура и физические свойства углеродных конденсатов, полученные при осаждении потоков быстрых частиц. М.: ЦНИИатоминформ, 1984. 87 с.
- [11] Хирс Дж.П., Хруска С.Дж., Паунд Г.М. // Монокристаллические пленки. М.: Мир, 1966. С. 15.
- [12] Перекрестов В.И., Кравченко С.Н. // Приборы и техника эксперимента. 2002. Т. 3. С. 123–126.
- [13] Жиглинский А.Г., Кучинский В.В. Массоперенос при взаимодействии плазмы с поверхностью. М.: Энергоатомиздат, 1991. 206 с.