

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Мокренко Олександр Анатолійович

УДК 539.231:538.975

**САМОЗБІРКА НИЗЬКОРОЗМІРНИХ СИСТЕМ Al, Ni, Ti ТА Si
ЗА УМОВ БЛИЗЬКОРІВНОВАЖНОЇ КОНДЕНСАЦІЇ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Суми – 2012

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Сумському державному університеті Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України.

Науковий керівник доктор технічних наук, доцент
Перекрестов Вячеслав Іванович,
Сумський державний університет,
професор кафедри наноелектроніки.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук,
старший науковий співробітник
Береснєв В'ячеслав Мартинович,
Харківський національний університет
імені В.Н. Каразіна,
професор кафедри матеріалів
реакторобудування;

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Довбешко Галина Іванівна,
Інститут фізики НАН України (м. Київ),
провідний науковий співробітник
відділу фізики біологічних систем.

Захист відбудеться «24» лютого 2012 р. о 13-й годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 55.051.02 у Сумському державному університеті за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, корпус ЕТ, ауд. 236.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Сумського державного університету за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2.

Автореферат розісланий «20» січня 2012 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

В. О. Журба

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Сучасні тенденції використання мікро- та наносистем стимулюють розвиток нанотехнологій, які відкривають широкі можливості для створення нових матеріалів. Так, надпоруваті низькорозмірні системи використовуються для створення сенсорів, каталізаторів, а також широкого спектру інших активних елементів, що потребують розвиненої поверхні. Прикладом отримання надпоруватих матеріалів є пресування порошків з розмірами частинок декілька десятків нанометрів; велике поширення дістали такі технології, як осадження з газової фази, рідкофазні методи та їх модифікації. Разом з тим у цих технологічних підходах не використовується самоорганізація стаціонарної близькорівноважної конденсації слабколетких речовин, що суттєво обмежує їх можливості.

Загальновідомі на сьогоднішній день моделі, які пояснюють конденсацію речовини, не можуть у повному обсязі описати кінетику процесу формування поруватих дво- та тривимірних систем. Таким чином, існує потреба в експериментальних дослідженнях закономірностей росту низькорозмірних систем за близькорівноважних умов та розробці математичних моделей, що визначають процес самозбірки мікро- та наносистем. Для вирішення цієї актуальної проблеми використана накопичувальна система плазма-конденсат (НСПК), яка дозволяє реалізувати просторово-розподілене нарощування конденсату. Основою роботи НСПК є нелінійний взаємозв'язок основних технологічних параметрів і відповідна до цього самоорганізація критично малих стаціонарних пересичень. Як показали проведені експерименти, при близькорівноважній конденсації мають місце циклічні процеси, які визначають самозбірку фрактальних систем. Відомо, що при наближенні до термодинамічної рівноваги на процес структуроутворення конденсатів значно впливають флуктуації електричного поля, які спостерігаються безпосередньо над поверхнею росту. Комбінація електричного поля та наднизьких пересичень дозволила вперше реалізувати ряд нових механізмів структуроутворення конденсатів. Так, на прикладі конденсації Al, Ni, Ti та Si вивчені механізми структуроутворення фрактальних сіток, поруватих стовпчастих структур, статистично однорідних поруватих шарів у вигляді слабкозв'язаних окремих мікро- та нанокристалів рівноважної форми, віскерів та ін. На основі уявлень про механізми конденсації речовини вперше розроблені математичні моделі, які пояснюють процес структуроутворення

поруватих систем. Отримані результати досліджень можуть бути використані для створення пристроїв у різних галузях науки та техніки.

Таким чином, дослідження механізмів формування низькорозмірних систем слабколетких металів (Al, Ni, Ti) та напівпровідників (Si) за умов стаціонарної близькорівноважної конденсації та наявності електричного поля має наукове та прикладне значення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Робота виконана на кафедрі наноелектроніки Сумського державного університету за підтримки Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України в рамках держбюджетної теми № 0109U001386 – «Статистична теорія ієрархічних структур дефектів кристалічної будови» (2009 – 2011 рр.). Здобувач брав участь у виконанні зазначеної науково-дослідної роботи як виконавець.

Мета і завдання досліджень. Метою роботи є встановлення закономірностей самозбірки низькорозмірних систем Al, Ni, Ti та Si за умов близькорівноважної стаціонарної конденсації, а також розроблення математичних моделей, які описують ці процеси.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі **основні задачі**:

- на прикладі конденсації Al, Ni, Ti та Si проаналізувати фізичні процеси, які мають місце при роботі накопичувальних систем плазма-конденсат; побудувати математичну модель, яка дозволяє аналітично описати процес самоорганізації стаціонарних близькорівноважних умов конденсації;
- на прикладі конденсації гранично слабких стаціонарних парових потоків Ni в надчистому інертному середовищі вивчити механізми формування 3D нанорозмірних систем на підкладках зі скла та сколах (001) KCl;
- вивчити прояви взаємозв'язаних структурної та польової селективностей при формуванні конденсатів Al, Ti та Si за умов близькорівноважної конденсації та підведенні до ростової поверхні від'ємного зміщення;
- розробити математичні моделі, які визначають самозбірку низькорозмірних систем.

Об'єкт дослідження – процес самозбірки низькорозмірних систем металів і напівпровідників за умов близькорівноважної конденсації в накопичувальних системах плазма-конденсат та за відсутності або наявності накопичення речовини поблизу ростової поверхні.

Предмет дослідження – механізми та закономірності самозбірки конденсатів Al, Ni, Ti та Si залежно від селективних процесів, які відбуваються при конденсації речовини поблизу термодинамічної рівноваги.

Методи дослідження. Комплексні дослідження структури та фазового складу конденсатів проводилися методами рентгеноструктурного аналізу, просвічувальної електронної мікроскопії (ПЕМ), мікродифракції електронів та растрової електронної мікроскопії (РЕМ) з використанням рентгенівського мікроаналізу.

Наукова новизна отриманих результатів

Проведення теоретичних і експериментальних досліджень процесу самозбірки низькорозмірних систем металів та напівпровідників, а також структури плівкових систем дозволило отримати такі нові наукові результати:

1. Уперше встановлені закономірності самозбірки пористих систем Ni та Ti у вигляді фрактальних утворень при осадженні гранично слабких парових потоків речовини та одночасній дії на ростову поверхню низькотемпературною плазмою. У випадках достатньо тривалого осадження конденсатів Ni (~ 3 години) встановлено перехід від формування системи слабкозв'язаних нанокристалів до системи віскерів, діаметр яких становить 30-600 нм, довжина – 1-5 мкм.

2. На основі взаємозв'язаних фізичних процесів, що базуються на ефекті Гіббса-Томсона та польовій селективності, вперше розроблена математична модель, яка визначає самозбірку ростової поверхні у вигляді фрагментів поверхні еліпсоїдів обертання.

3. Уперше реалізована самоорганізація однакових за формою та розмірами острівців аморфного Si, основою якої є конкуруючі взаємозв'язані процеси розігрівання виступаючих частин ростової поверхні та фокусування на них локальним електричним полем іонів речовини, що конденсується.

4. Уперше отримані поруваті стовпчасті структури Al на основі циклічних процесів, які пов'язані з переважним впливом ефекту Гіббса-Томсона або польовою селективністю.

Практичне значення отриманих результатів. Розроблений оригінальний спосіб отримання критично малих стаціонарних пересичень для слабколетких речовин на відміну від відомих технологій дозволяє реалізувати близькорівноважні умови конденсації, при яких відбувається поатомна забудова ростової поверхні у вигляді різноманітних тривимірних структурно-морфологічних фрагментів,

що може бути використано для створення широкого спектра різноманітних активних елементів у приладах мікро- та наноелектроніки, в сенсорах, при каталізі та ін. Показано, що підвищити стаціонарність близькорівноважної конденсації можна за рахунок використання фазоімпульсного керування вихідною напругою джерела живлення, а також підвищення тиску робочого газу. Такий підхід до керування технологічним процесом збільшує його відтворюваність. Показано, що керуючим параметром можуть бути флуктуації напруженості електричного поля над ростовою поверхнею, які визначають фокусування осаджуваних іонних потоків та циклічні процеси, що полягають у домінуванні структурної або польової селективності; на основі подібних процесів можна створювати статистично однорідні мезопористі системи, які є прекурсором для подальшої самозбірки наносистем. Наведена технологія дозволяє отримати віскери Ni, які можуть бути застосовані як кантилівери для атомно-силових мікроскопів. Розроблені математичні моделі пояснюють механізми самозбірки різноманітних структурно-морфологічних станів конденсатів Al, Ni, Ti, Si та дозволяють прогнозувати їх морфологію у вигляді тієї чи іншої архітектурної форми.

Прикладне значення отриманих результатів полягає у можливості подальшого розвитку уявлень про механізми структуроутворення плівкових систем за умов близькорівноважної конденсації.

Особистий внесок здобувача. Автором самостійно виконано огляд та аналіз літературних джерел. Також ним особисто розроблені, виготовлені та змонтовані нові конструкції розпилювальних систем та джерел живлення; підготовані та виконані всі експерименти щодо вивчення закономірностей структуроутворення плівок Al, Ni, Ti та Si при осадженні за умов близькорівноважної конденсації. Здобувачем виконано чисельний розрахунок енергій розпилених частинок залежно від тиску робочого газу в робочій камері. Автором написані такі розділи статей: вступ, розділ 2 та частина розділу 3 [1], частини розділів 2 та 3 [2], частини статей [3, 5], частини розділів 2, 3 [4], частини розділів 1, 3, 4 та розділ 2 [6], частина розділу 4 статті [7]; отримані експериментальні результати [1-12], написані роботи [9, 10, 12], описано винаходи [13] та [14]. Разом із науковим керівником д. т. н., доцентом, професором кафедри наноелектроніки Перекрестовим В. І. сформульовані задачі та мета досліджень, проводилися обговорення експериментальних результатів, створено та запатентовано пристрій для нанесення надпоруватих покриттів з металів та слабколетких речовин, пристрій для нанесення покриттів у

вакуумі. Також спільно з керівником та к. ф.-м. н., доцентом кафедри наноелектроніки Космінською Ю. О. розроблена математична модель, що описує вплив параметрів технологічного процесу на механізм самозбірки за умов близькорівноважної конденсації. Автором особисто проведені дослідження отриманих конденсатів на растровому та просвічувальному електронних мікроскопах. Особлива подяка за обговорення результатів висловлюється д. ф.-м. н., професору, завідувачу кафедри наноелектроніки Олемському О. І.; за допомогу при проведенні рентгенографічних досліджень та обговорення результатів – к. ф.-м. н., доценту Кшнякіну В. С. (Сумський державний педагогічний університет ім. А. С. Макаренка); при проведенні електронно-мікроскопічних досліджень – пров. фахівцю Степаненку А. О. (кафедра прикладної фізики СумДУ).

Апробація результатів дисертації. Основні наукові та практичні результати роботи доповідалися та представлялися на таких конференціях: III Міжнародній науково-технічній конференції "Сенсорна електроніка і мікросистемні технології" (Одеса, Україна, 2008); Міжнародній конференції Наноструктурні системи: "Технологія – структура – властивості – застосування (НСС-2008)" (Ужгород, Україна, 2008); XII Міжнародній конференції "Фізика і технологія тонких плівок та наносистем" (Івано-Франківськ, Україна, 2009); III Міжнародній науковій конференції "Фізико-хімічні основи формування та модифікації мікро- та наноструктур" (Харків, Україна, 2009); Міжнародній конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика – 2010» (Львів, Україна, 2010); II Міжнародній науковій конференції "Наноструктурні матеріали – 2010: Білорусь – Росія – Україна (Нано – 2010)" (Київ, Україна, 2010); Міжнародній конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика – 2011» (Львів, Україна, 2011); XIII Міжнародній конференції "Фізика і технологія тонких плівок і наносистем" (Івано-Франківськ, Україна, 2011); науково-технічній конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету електроніки та інформаційних технологій (Суми, Україна, 2009-2010); науково-технічній конференції «Фізика, електроніка, електротехніка» (Суми, Україна, 2011).

Публікації. Основні результати дисертації опубліковано у 23 друкованих працях, 14 з яких наведені в авторефераті. Серед них 3 статті у фахових виданнях, що друкуються в Україні, 4 статті – у провідних зарубіжних наукових журналах, 5 тез доповідей і 2 патенти України.

Структура і зміст роботи. Робота складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, приміток, списку використаних джерел із 189 найменувань, двох додатків на 2 сторінках. Загальний обсяг дисертації становить 142 сторінки, із них 110 сторінок основного тексту. Робота містить 35 рисунків, з них 1 на окремому аркуші, 2 таблиці.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, визначені мета, основні задачі та методи досліджень, а також відзначені новизна та практичне значення отриманих результатів. Наведені дані про структуру роботи, її апробацію, публікації та особистий внесок здобувача.

У **першому розділі** «Фізичні основи формування низькорозмірних систем (літературний огляд)» поданий аналіз літературних джерел, присвячених проблемі структуроутворення конденсатів за умов, близьких до термодинамічної рівноваги, проаналізовані основні шляхи реалізації зазначених умов. Аналіз літератури показав, що утворення наноструктур можливе за умов максимального наближення до термодинамічної рівноваги та відповідної стаціонарності процесу. Фактично в таких умовах кінетика формування низькорозмірних систем визначається поетапною забудовою ростової поверхні з високою ймовірністю реалізації максимально міцних хімічних зв'язків між адатомами та ростовою поверхнею. На підставі зроблених висновків визначені основні задачі роботи.

У **другому розділі** «Техніка і методика експерименту» описана загальна методика отримання конденсатів. Визначені оптимальна конфігурація та параметри накопичувальної системи плазма-конденсат, що дозволяє вирішити поставлені в роботі задачі. Схематичне зображення розпилювальної системи показано на рис. 1.

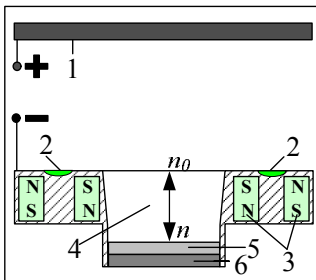


Рис. 1. Схематичне зображення накопичувальної іонно-плазмової системи: 1 – анод; 2 – зона ерозії мішені; 3 – магнітна система; 4 – вакуумний катод; 5 – підкладка; 6 – підкладко-тримач (n – концентрація атомів над ростовою поверхнею; n_0 – концентрація атомів, що конденсуються на вході в вакуумний катод)

Використання НСПК (рис.1) дозволило отримати конденсати металів та напівпровідників за умов, близьких до термодинамічної рівноваги. Це досягалося тим, що розпилювальна система працювала при підвищених тисках надчистого робочого газу ($P_{Ar} > 4 \text{ Па}$). Цей фактор приводить до накопичення розпиленої речовини біля поверхні росту при одночасному розігріві цієї поверхні під дією плазми. Нелінійно пов'язані основні технологічні параметри приводять до самоорганізації критично малих стаціонарних пересичень. Оскільки підкладка та конденсат знаходяться під від'ємним потенціалом катода, створюється передумова для прояву польової селективності.

У другому розділі проаналізовані фізичні процеси, що мають місце в прикатодній області, та розглянуті питання еволюції енергетичного розподілу розпиленних атомів під час їх взаємодії з частинками плазми. Проведено чисельні розрахунки процесу взаємодії розпиленних атомів із частинками низькотемпературної плазми та побудовано розподіли за енергіями розпиленних атомів залежно від кількості їх взаємодій з частинками плазми. Установлено, що при тисках робочого газу більше 4-5 Па відбувається термалізування розпиленних атомів, яке проявляється у звуженні їх енергетичного спектра та є ключовим фактором для підвищення стаціонарності близькорівноважної конденсації.

Для проведення досліджень кінетики формування конденсату використовувалися аморфні (скло) та монокристалічні (сколи (001) KCl, слюда) підкладки.

Оскільки при проведенні експериментів здійснювалося осадження гранично слабких парових потоків речовини, безпосередньо в вакуумній камері додатково розпилювався титан, що зменшує парціальний тиск залишкових хімічно активних газів до $8 \cdot 10^{-8} \text{ Па}$.

З метою встановлення закономірностей у процесі формування конденсатів на кожному етапі росту проводилися дослідження фазового та елементного складу, текстури та морфології поверхні за допомогою електронних мікроскопів ПЕМ-125К і ПЕМ-102Е, а також рентгенівського дифрактометра ДРОН-2.

Третій розділ «Механізми формування низькорозмірних систем нікелю в чистому інертному середовищі» присвячений вивченню нових механізмів формування конденсатів Ni за умов, близьких до термодинамічної рівноваги. Для цього здійснювалося осадження надслабких парових потоків іонно-розпиленої речовини на підкладки,

які нагрівалися до достатньо високих температур, за відсутності накопичення речовини поблизу поверхні конденсату.

Показано, що при відносно великих потужностях розряду ($P_w > 5.4$ Вт) і температурі підкладки $T = 620$ К (тиск робочого газу становив 3.4 Па) на сколах KCl спостерігається прискорене формування суцільних плівок, а при зменшенні потужності розряду до 1.4 - 5.4 Вт – перехід від суцільних плівок до формування тривимірних низькорозмірних систем. Зроблено припущення про те, що зародкоутворення конденсату в основному відбувається на активних центрах, якими є аніонні вакансії Cl^- на (001) KCl.

З'ясовано, що особливе значення при самозбірці поруватих низькорозмірних систем відіграють процеси, які відбуваються на межах взаємного контакту кластерів. При подальшому нарощуванні конденсату замість загальновідомого варіанта коалесценції кластерів та переходу до суцільних плівкових систем спостерігається поступове зрощування сусідніх кластерів при збереженні високої пористості конденсату (рис. 2 а, б). Такий механізм структуроутворення визначається тим, що за умови граничної мінімізації вільної енергії кластерів коалесценція повинна супроводжуватися подоланням значного потенційного бар'єру.

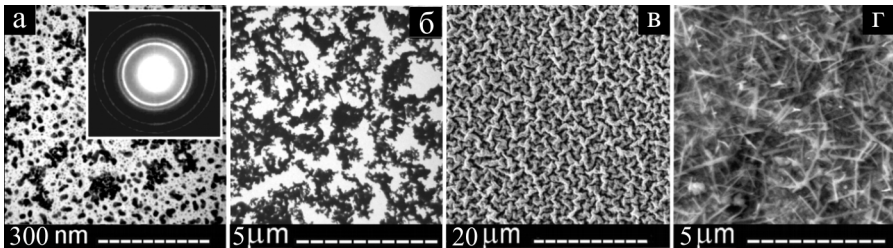


Рис. 2. Структура конденсатів Ni, сформованих на сколах KCl при температурі підкладки $T = 620$ К: а – $P_w = 3.4$ Вт, час осадження (t) 300 с; б – $P_w \cong 3.4-6$ Вт, $t = 8$ хв; в – $P_w = 5.2$ Вт, $t = 35$ хв; г – $P_w = 3.4$ Вт, $t = 8$ год

Особливу роль при самозбірці низькорозмірних систем відіграють процеси, що мають місце на межі контакту двох кластерів, оскільки за умов, близьких до термодинамічної рівноваги, забудова ростової поверхні значною мірою визначається ефектом Гіббса-Томсона. Отже, в місцях контакту двох кластерів можливі два варіанти самозбірки. Перший із них визначається переважною

конденсацією атомів в області зрощення кластерів, що призводить до поступового збільшення площі місця контакту. Другий варіант базується на гомонуклеації нових кластерів в області зростання попередніх. У кінцевому підсумку ці варіанти конденсації приводять до формування фрактальних утворень (рис. 2 б, в).

На завершальному етапі достатньо тривалої конденсації відбуваються значні зміни її кінетики, які характеризуються переходом до поверхні росту у вигляді надтонких кристалів (віскерів) (рис. 2 г). Очевидно, перехід від фрактальної ростової поверхні до зародження надтонких кристалів відбувається за рахунок граничної локалізації закріплення адатомів на ростовій поверхні. Це зумовлене тим, що переважна частина ростової поверхні, структура якої визначає перехід до формування віскерів, характеризується нульовим значенням різниці хімічних потенціалів.

Таким чином, отримані результати підтверджують можливість самозбірки поруватих низькорозмірних систем за умов близькорівноважної конденсації, що визначає новизну отриманих результатів.

Четвертий розділ «Процеси самоорганізації в накопичувальних іонно-плазмових системах» складається із трьох підрозділів. У першому підрозділі проведено аналіз умов самоорганізації критично малих стаціонарних пересичень у накопичувальних системах плазма-конденсат (рис. 1) та визначено критерії, які суттєво впливають на кінетику процесу конденсації. Розглянуті процеси, що визначають стаціонарність близькорівноважної конденсації в системі плазма-конденсат. Відносні зміни різниці хімічних потенціалів $\Delta\mu$ для атомів, що знаходяться поблизу ростової поверхні та у сконденсованому стані, залежать від тиску пари, відхилення температури ростової поверхні від рівноважного значення, кривини та структурного стану ростової поверхні. Взаємозалежність та локальні зміни перелічених вище факторів у процесі нарощування конденсату ускладнюють визначення поняття стаціонарності. У зв'язку з цим у роботі показано, що найбільш ефективним критерієм стаціонарності може виступати постійна в часі критична енергія E_c , яка визначається співвідношенням:

$$E_c = k_B T_c \ln \left[\frac{A(T_c)}{nk_B T_c} \right],$$

де k_B – стала Больцмана; T_c – температура ростової поверхні; $A(T_c)$ – параметр, який залежить від температури.

Конденсація атомів при їх підвищеній енергії (декілька еВ) призводить до неповної термічної акомодатії адатомів, що знижує енергію десорбції E_d до ефективного значення. Тим самим підвищується ймовірність повторного випаровування адатомів, що є важливим фактором для отримання близькорівноважних умов конденсації.

Вивчення фізичних процесів, які мають місце у накопичувальних системах плазма-конденсат, дозволило розробити математичну модель самоорганізації критично малих стаціонарних пересичень. Згідно з цією моделлю такі основні технологічні параметри, як відносне пересичення ξ та температура поверхні росту T_c , нелінійно взаємно пов'язані один з одним за допомогою системи рівнянь:

$$c\dot{T}_c = \left[\left(\chi\theta T_2 + \frac{\eta}{d} T_0 \right) + \frac{k_B n_e \delta}{\tau} T_2 \xi \right] - \left[\left(\chi\theta + \frac{\eta}{d} \right) + \frac{k_B n_e \delta}{\tau} \xi \right] T_c, \quad (1)$$

$$\dot{\xi} + B(T_c)(1 + \xi)\dot{T}_c = \frac{s}{S} \frac{D}{\lambda \delta} \xi_0 - \left(\frac{1}{\tau} + \frac{s}{S} \frac{D}{\lambda \delta} \right) \xi, \quad (2)$$

де c – теплоємність поверхні росту; T_2 , T_1 та T_0 – відповідно температури плазми, адатомів та підкладкотримача; χ – параметр, який визначається добутком сталої Больцмана на потік плазми, що діє на поверхню росту; $\theta \equiv (T_2 - T_1)/(T_2 - T_c)$ – коефіцієнт термічної акомодатії адатомів; $B(T_c) = \beta - \frac{1}{T_c} + \frac{(E_d/k_B) - \gamma}{T_c^2}$, β , γ – константи; τ –

середній час руху повторно випаровуваних адатомів по колу масоперенесення; δ – середня довжина кільцевого масоперенесення поблизу поверхні росту; d – сумарна товщина підкладки та конденсату; η – ефективний коефіцієнт теплопровідності двошарової системи підкладка-конденсат; S – площа внутрішньої поверхні катода; s – площа вхідного отвору пустотілого катода; D – коефіцієнт взаємної дифузії атомів у плазмі; β – коефіцієнт, який визначає залежність тиску насиченої пари від температури; λ – характерна відстань, на якій концентрація атомів, що конденсуються, змінюється від n до n_0 (рис. 1); ξ_0 – пересичення поблизу вхідного отвору пустотілого катода.

Використовуючи систему рівнянь (1) і (2), а також термодинамічні параметри алюмінію, були побудовані фазові портрети

(рис. 3), які підтверджують процес самоорганізації критично малих пересичень.

У другому підрозділі вивчалися механізми структуроутворення конденсатів алюмінію. При цьому були виділені три основні етапи формування конденсатів. На першому з них відбувається зародження та домінуючий ріст кристалів, габітус яких формується на основі кристалографічних площин, споріднених до площини (210). Подібний

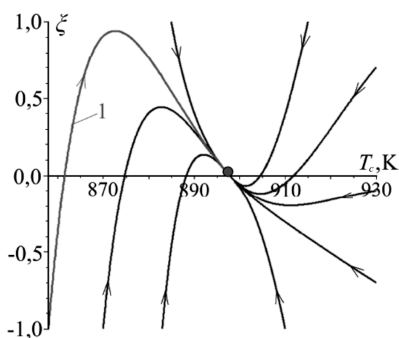


Рис. 3. Фазовий портрет, який описує зміну у часі ξ та T_c на основі системи рівнянь (1) і (2)

прояв структурної селективності створює розвинену поверхню конденсату, яка є передумовою переходу до другого етапу формування конденсату. Він визначається зростанням фокусуєючої дії електричного поля на іони Al, які знаходяться над виступаючими частинами поверхні конденсату. Такий прояв польової селективності призводить до «витягування» окремих структурних фрагментів конденсату.

На третьому етапі відбуваються взаємний контакт та зростання зазначених структурних фрагментів і, як наслідок, формування областей з від'ємною кривиною. Одночасно з цим спостерігається перехід від пошарового росту кристалів до нормального, тобто закріплення атомів на атомно-шорсткій поверхні, що проявляється в поступовому розмиванні огранування кристалів. Останній процес є наслідком зменшення пересичення за рахунок розігріву іонним бомбардуванням виступаючих частин ростової поверхні. Враховуючи ефект Гіббса-Томсона, пересичення зростає в областях ростової поверхні з від'ємною кривиною, що призводить до переорієнтації обмежених осаджуваних потоків у ці області. Завдяки таким процесам забудови поверхні конденсату відбувається поступове заростання отворів на його поверхні.

У подальшому зазначені вище три етапи повторюються. Відповідно до цього циклічного процесу внутрішня поверхня конденсату алюмінію містить значну кількість пор (рис. 4).

Запропонована спрощена математична модель, яка пояснює формування пор у вигляді еліпсоїдів обертання. У моделі враховані баланс речовини, що випаровується та конденсується всередині пори,

структурна ізотропність її внутрішньої поверхні та ефект Гіббса-Томсона.

Третій підрозділ присвячений вивченню механізмів формування конденсатів Ті. З фазових портретів, які побудовані на основі системи рівнянь (1) і (2), а також з урахуванням товщини підкладок та термодинамічних параметрів Ті слідує, що конденсація на підкладки зі скла відбувається при більш близьких до рівноважних умовах, ніж конденсація на підкладки з КСІ. Це пояснюється інтенсивним відведенням теплоти від ростової поверхні за рахунок високої теплопровідності КСІ.

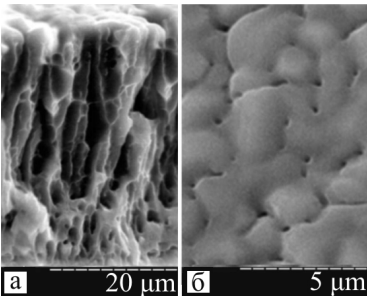


Рис. 4. Структура конденсатів Al, які отримані при $P_w = 6 \text{ Вт}$ і $P_{Ar} = 3 - 15 \text{ Па}$: а – злом конденсату; б – морфологія ростової поверхні на завершальному етапі росту конденсату

Експериментально встановлено, що на початковому етапі конденсації незалежно від типу підкладки відбувається формування конденсату Ті у вигляді дрібнодисперсних суцільних плівок. Аналіз електроннограм свідчить про наявність у цих конденсатах лише тих дифракційних максимумів, які належать ГЦП-гратці Ті. Установлено, що кінетика процесів структуроутворення на етапі зародження конденсатів Ті на кожному із видів підкладок слабо залежить від тиску робочого газу в камері або потужності, яка підводиться до розпилювача. Разом з тим експериментальні дані свідчать про те, що механізми подальшого формування конденсатів на підкладках зі скла і сколах КСІ суттєво відрізняються. Так, РЕМ-дослідження зразків титану, отриманих при тривалій конденсації (2 год) на скло, дозволили виявити на базовому непористому шарі формування системи слабо зв'язаних між собою кластерів округлої форми, які є більш стабільними, ніж кристали, що мають огранування. При цьому впродовж досить тривалої конденсації змінюється лише масштаб структурних утворень при збереженні загального характеру морфології ростової поверхні, що свідчить про фрактальну будову конденсатів.

Ріст конденсатів Ti на сколах KCl упродовж досить тривалого технологічного процесу (5-9 год) суттєво відрізняється від попереднього варіанта, оскільки він пов'язаний з переходом до пошарового росту слабкозв'язаних кристалів, що мають подібні габітуси (рис. 5 а). Самозбірка тривимірних систем у вигляді нагромаджень кристалів подібної форми пояснюється тим, що їх габітуси побудовані на основі кристалографічних площин (101) і (110) (рис. 5 б, в), на яких адатоми в положенні напівкристала реалізують максимально міцні хімічні зв'язки. Габітуси кристалів підтверджують фізичний принцип самоорганізації низькорозмірних систем.

Рентгеноструктурні дослідження плівок титану дозволили встановити, що для всіх зразків незалежно від типу підкладки спостерігається текстура росту, при якій площина (001) Ti паралельна поверхні підкладки.

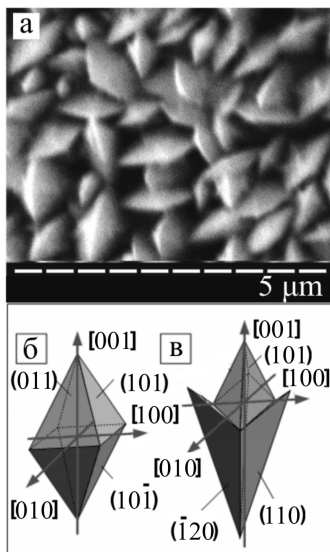


Рис. 5. Структура конденсатів Ti, сконденсованих на KCl ($a - P_{Ar} = 10 \text{ Па}$ і $P_w = 4.5 \text{ Вт}$; $t = 9 \text{ год}$) та модельні габітуси кристалів (б, в)

У третьому підрозділі досліджено процес формування конденсатів кремнію при осадженні зворотних дифузійних потоків речовини. Конденсація здійснювалася на скляні підкладки, попередньо покритих провідним шаром Cr. Це сприяло підведенню електричного поля до ростової поверхні.

Дослідження структурно-морфологічних характеристик конденсатів Si показали, що на базовій поверхні конденсату відбувається самозбірка системи однакових за формою та розмірами острівців, при цьому спостерігається тенденція їх утворення на дефектах поверхні. Для опису процесу самозбірки острівців Si розроблена математична модель, у якій враховано зміну об'єму острівця під час конденсації та вплив напруженості електричного поля на швидкість його формування.

Аналіз цієї системи методом фазової площини дозволив зробити висновок про те, що незалежно від початкових розмірів острівців відбувається самоорганізація їх однакової висоти. При цьому поверхня острівців відповідає фрагменту поверхні еліпсоїдів обертання, що пояснюється граничною мінімізацією вільної енергії.

ВИСНОВКИ

У роботі вивчені закономірності самоорганізації тривимірних мікро- та наносистем Al, Ni Ti та Si за умов конденсації речовини при стаціонарних критично малих пересиченнях. Розв'язані поставлені задачі й отримані такі наукові та практичні результати:

1. На основі моделювання процесу перенесення розпиленої речовини показано, що при значеннях тиску робочого газу $\sim 2 - 20$ Па відбувається усереднення енергії розпилених атомів під час їх взаємодії з частинками плазми та звуження енергетичного діапазону атомів, що конденсуються, і є передумовами для підвищення стаціонарності процесу конденсації.

2. У роботі показано, що конденсація Ni за близькорівноважних умов є необхідним фактором для формування фрактальних тривимірних систем у вигляді слабкозв'язаних між собою нанокристалів округлої форми. Архітектура конденсату визначається щільністю активних центрів росту та рівномірністю їх розподілу на ростовій поверхні. Виявлено перехід від суцільних плівкових систем до зародження та росту системи віскерів, діаметр яких залежить від тиску робочого газу. Висунуто припущення, що селективність конденсації є результатом відсутності на ростовій поверхні активних центрів, необхідних для утворення нових кластерів.

3. Уперше для опису фізичних процесів у накопичувальних системах плазма-конденсат розроблена математична модель зміни у часі нелінійно взаємозв'язаних пересичення та температури ростової поверхні, на основі якої встановлено процес самоорганізації критично малих стаціонарних пересичень.

4. Уперше показано, що циклічні зміни в структуроутворенні конденсатів Al є результатом переходу від переважаючої польової селективності до домінуючого росту конденсату на ділянках поверхні з від'ємною кривиною та навпаки, і визначають формування поруватих шарів.

5. На основі аналізу конденсатів Ti уперше встановлені два варіанти структуроутворення: закріпленням адатомів на атомно-шорсткій та атомно-гладкій ростовій поверхні, що проявляється у нормальному рості слабкозв'язаних між собою кристалів без огранування у вигляді тривимірних самоподібних утворень та пошаровому рості слабкозв'язаних кристалів з огранкою.

6. Показано, що самозбірка однакових за розміром та формою острівців аморфного Si визначається конкуруючими польовою селективністю та збитковим розігрівом частин структурних елементів потоками плазми.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

1. Perekrestov V. I. Self-organization of quasi-equilibrium steady-state condensation in accumulative ion-plasma devices / V. I. Perekrestov, A. I. Olemskoi, Yu. O. Kosminska, **A. A. Mokrenko** // Phys. Lett. A. – 2009. – Vol. 373. – P. 3386 – 3391.

2. Перекрестов В. И. Формирование развитой поверхности никеля при квазиравновесной стационарной конденсации / В. И. Перекрестов, **А. А. Мокренко**, Ю. А. Косминская, Д. И. Рубец // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 7. – С. 65 – 69.

3. Perekrestov V. I. Structure formation mechanisms of low-dimensional porous titanium systems condensed under quasi-equilibrium steady-state conditions / V. I. Perekrestov, Yu. O. Kosminska, **A. A. Mokrenko**, I. N. Kononenko, A. S. Korniyushchenko // Vacuum. – 2011. – Vol. 86. – P. 111 – 118.

4. **Мокренко А. А.** Самосборка низкоразмерных 3D систем титана в процессе квазиравновесной стационарной конденсации / **А. А. Мокренко**, Ю. А. Косминская, В. И. Перекрестов // Журнал нано- электрон. фіз. – 2011. – Т. 3, № 2. – С. 105 – 115.

5. Косминская Ю. А. Самосборка островковых систем аморфного кремния с помощью полевой селективности / Ю. А. Косминская, **А. А. Мокренко**, В. И. Перекрестов // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37, Вып. 11. – С. 99 – 105.

6. **Мокренко А. А.** Влияние усреднения энергии распыленных атомов на стационарность квазиравновесной конденсации / **А. А. Мокренко**, Ю. А. Косминская, В. И. Перекрестов // Журнал нано- электрон. физ. – 2010. – Т. 2, № 3. – С. 40 – 53.

7. Олемской А. И. Исследование мультифрактальных поверхностей конденсатов, полученных методом магнетронного распыления / А. И. Олемской, В. И. Перекрестов, И. А. Шуда, В. Н. Борисюк, **А. А. Мокренко** // Металлофиз. новейшие технол. – 2009. – Т. 31, № 11. – С. 1505 – 1518.

2. Опубліковані праці апробаційного характеру

8. Перекрестов В. И. Самоорганизация околоравновесной стационарной конденсации слаболетучих веществ / В.И. Перекрестов, А. И. Олемской, А. С. Корнющенко, **А. А. Мокренко** // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології (СЕМСТ-3): 3-я Міжнар. конф., 2-6 червня 2008 р.: тези доповідей. – Одеса, 2008. – С. 144.

9. **Мокренко О. А.** Закономірності зародження конденсатів алюмінію при осадженні зворотних дифузійних потоків магнетронного розпилювача / **О. А. Мокренко** // Фізика і технологія тонких плівок та наносистем: матеріали XII Міжнародної конференції (МКФТТПН- XII), Івано-Франківськ, 18-23 травня 2009 р. – Івано-Франківськ, 2009. – Т.1. – С. 328 – 329.

10. **Мокренко О. А.** Механізми формування конденсатів Ni за умови стаціонарної квазірівноважної конденсації / **О. А. Мокренко** // Міжнародна конференція студентів та молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика – 2010": тези доповідей, Львів, 19-21 травня 2010 р. – Львів, 2010. – С. А29.

11. Перекрестов В.И. Самоорганизация низкоразмерных пористых структур в накопительных системах плазма – конденсат / В. И. Перекрестов, **А. А. Мокренко** // Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь – Россия – Украина (Нано – 2010): Международная научная конференция, Киев, 19-22 октября 2010 г. – Киев, 2010. – С. 778.

12. **Mokrenko A. A.** Self-assembling of low-dimensional Ti systems under conditions of quasi-equilibrium condensation / **A. A. Mokrenko** // Physics and technology of thin films and nanosystems: International conference, Ivano-Frankivsk, 16-21 May 2011 year. – Ivano-Frankivsk, 2011. – Т. 2. – Р. 280.

3. Опубліковані праці, які додатково відображають наукові результати дисертації

13. Пат. 92525 UA, МПК (2009) C23C 14/35, C23C 14/24, H01J 27/02. Розпилувальний пристрій для нанесення у вакуумі надпорувальних покриттів з металів або слабколетких речовин на плоскі підкладки / В. І. Перекрестов, **О. А. Мокренко**, Ю. О. Космінська (Україна) – № а200814040; заявл. 05.12.2008; опубл. 10.11.2010, Бюл. № 21. – 4 с.

14. Пат. 37359 UA, МПК (2006) C23C 14/35. Пристрій для нанесення покриттів у вакуумі / В. І. Перекрестов, Ю. О. Космінська, **О. А. Мокренко**, Б. В. Дьошин (Україна) – № u200807821; заявл. 09.06.2008; опубл. 25.11.2008, Бюл. №22. – 4 с.

АНОТАЦІЯ

Мокренко О. А. Самозбірка низькорозмірних систем Al, Ni, Ti та Si за умов близькорівноважної конденсації. - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Сумський державний університет, Суми, 2012.

Дисертація присвячена вивченню закономірностей структуроутворення тривимірних мікро- та наносистем Al, Ni, Ti та Si за умов близькорівноважної стаціонарної конденсації. Вивчена залежність механізмів структуроутворення конденсату від основних параметрів технологічного процесу: часу конденсації, тиску робочого газу та потужності розряду.

Проаналізовані фізичні процеси, що відбуваються під час роботи накопичувальних систем плазма-конденсат. Для цих систем розроблено математичну модель самоорганізації критично малих стаціонарних пересичень, яка вивчена за допомогою фазової площини.

Досліджено вплив на кінетику формування мікро- та наносистем Al, Ni, Ti та Si взаємозв'язаних ефекту Гіббса-Томсона та польової селективності. Розроблені та апробовані за допомогою побудови фазових траєкторій математичні моделі, які описують процес самозбірки низькорозмірних систем. Встановлено, що за близькорівноважних умов можна реалізувати різні структурно-морфологічні форми конденсатів.

Ключові слова: низькорозмірні системи, самозбірка, самоорганізація, конденсат, магнетронне розпилення, близькорівноважна конденсація, плазма.

АННОТАЦИЯ

Мокренко А. А. Самосборка низкоразмерных систем Al, Ni, Ti и Si в условиях околоравновесной конденсации. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Сумский государственный университет, Сумы, 2012.

Диссертация посвящена изучению закономерностей структурообразования микро- и наносистем Al, Ni, Ti и Si в условиях критически малых пересыщений. Изучены процессы формирования конденсатов под влиянием структурной и полевой селективностей, степень проявления которых зависит от таких основных технологических параметров, как время конденсации, давление рабочего газа и мощность разряда.

Проанализированы конструкции существующих распылительных систем, разработана и создана накопительная система плазма-конденсат (НСПК) на базе планарного магнетрона и совмещенного с ним полого катода. Проанализированы происходящие в НСПК физические процессы и разработана математическая модель, описывающая изменение во времени таких нелинейно взаимозависимых технологических параметров, как пересыщение и температура ростовой поверхности. Методом фазовой плоскости установлена возможность самоорганизации критически малых стационарных пресыщений. С помощью математического моделирования показано, что при повышении давления рабочего газа происходит усреднение энергии распыленных атомов, что является необходимым условием повышения стационарности технологического процесса.

Изучен механизм формирования фракталов Ni при осаждении предельно слабых паровых потоков на нагретые до относительно высоких температур (620 K) подложки. Показано, что снижение пересыщения паров Ni до критического значения может предельно локализовать области закрепления атомов и является основой для формирования на ростовой поверхности вискеро-подобных структур. Впервые показано, что диссипативная самоорганизация предельно малых стационарных пересыщений в накопительных системах плазма-конденсат приводит к консервативной самоорганизации низкоразмерных систем в виде тех или иных структурно-морфологических состояний поверхности конденсата. Изучены механизмы самосборки пористых пленок Al, трехмерных систем Ti в виде слабо связанных друг с другом ограненных или округлых кристаллов. Показано, что основой такой самосборки конденсатов является предельная минимизация свободной

энергии конденсата. При этом селективная самосборка развитой поверхности металлов при проявлении полевой селективности является следствием выравнивания химических потенциалов в различных точках ростовой поверхности до уровня, при котором локальные скорости наращивания конденсатов не зависят от координат поверхности и не изменяются во времени. Изучены механизмы структурообразования конденсатов Si и разработана математическая модель, описывающая самоорганизацию островков одинаковых размеров и формы.

Ключевые слова: низкоразмерные системы, самосборка, самоорганизация, конденсат, магнетронное распыление, около-равновесная конденсация, плазма.

SUMMARY

Mokrenko A. A. Self-assembly of Al, Ni, Ti and Si low-dimensional systems under conditions of near-equilibrium condensation. – Manuscript.

Thesis for a Doctor of philosophy degree (Ph. D.) in physics and mathematics on specialty 01.04.07 - Solid State Physics. – Sumy State University, Sumy, 2012.

The aim of dissertation is the study of regularities of Al, Ni, Ti and Si micro- and nanosystems formation under the conditions of critically small supersaturations. It have been studied the processes of condensates forming at influence of structural and field selectivity, they are depend on main technological parameters of condensation process such as time of condensation, pressure of working gas and power discharge.

Physical processes in the accumulative ion-plasma system have been analyzed. For this systems was created mathematical model of self-organization extremely low steady-state supersaturation and studied by method of phase plane.

The influence of interdependent effects of Gibbs-Thomson and field selectivities on forming kinetic of micro- and nanosystems of Al, Ni, Ti and Si was investigated. It was created and tested due to plotting of phase trajectories mathematical models, which reply for the self-assembly process of low dimensional systems. It was established that different structural-morphological forms of condensates could be obtain at near equilibrium conditions.

Key words: low-dimensional systems, self-assembly, self-organization, condensate, magnetron sputtering, near equilibrium condensation, plasma.

Підп. до друку 05.01.2012р.
Формат 60×84/16. Ум. друк. арк. 1,1. Обл.- вид. арк. 0,9. Тираж 100 пр. Зам. №65

Видавець і виготовлювач
Сумський державний університет,
вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК №3062 від 17.12.2007