

**СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ СЛОЕВ МЕДИ ПРИ  
ОКОЛОРАВНОВЕСНОЙ СТАЦИОНАРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ В  
НАКОПИТЕЛЬНЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ СИСТЕМАХ**

**В.И. Перекрестов, А.С. Корнющенко, Ю.А. Косминская, Б.В. Дешин**  
Сумський державний університет,  
ул. Римського-Корсакова, 2, г. Суми, 40007

*Рассмотрена физическая модель работы накопительных ионно-плазменных систем. Установлены основные этапы формирования конденсатов в зависимости от времени осаждения, основами которых является предельная минимизация свободной поверхностной энергии, а также повторная нуклеация на границах сращивания кристаллов. Смена стеклянных подложек на металлические сопровождается трансформацией нормального роста кристаллов на тангенциальный. На примере закономерностей формирования конденсатов меди с использованием широкого спектра технологических параметров экспериментально подтверждена самоорганизация околоравновесной стационарной конденсации в системах на основе магнетронного распылителя с полым катодом.*

**ВВЕДЕНИЕ**

Наиболее важные достижения в области нанотехнологий были получены при околоравновесной стационарной конденсации. В подобных условиях на ростовой поверхности избирательно закрепляются адатомы, создавшие в период термической аккомодации наиболее прочные химические связи. Это в свою очередь приводит к минимизации свободной энергии, что является предпосылкой выращивания структурно совершенных наносистем, статистически однородных островковых структур, фрактальных сеток и т.д [1,2].

В настоящее время околоравновесную стационарную конденсацию технически реализовано при помощи молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) и целого спектра технологий, основу которых составляет взаимодействие химически активной среды с ростовой поверхностью. К последним, прежде всего, необходимо отнести CVD-технологии, конденсацию при разложении металлоорганических соединений, кристаллизацию в слабо пересыщенных растворах или электролитическое осаждение.

При МЛЭ отклонения давления в молекулярных потоках  $\Delta P_d$  и температуры ростовой поверхности  $\Delta T_d$  от значений, отвечающих точке на кривой равновесия пар-кристалл, связаны с разностью химических потенциалов пара и конденсата соотношением [3]:

$$\Delta\mu = (\Omega_n - \Omega_k) \Delta P_d + (s_n - s_k) \Delta T_d, \quad (1)$$

где  $\Omega_n$  и  $\Omega_k$  – удельные объемы, приходящиеся на одну частицу, соответственно в паре и конденсате;  $s_n$  и  $s_k$  – энтропии соответственно пара и конденсата. Следовательно, существенное приближение к равновесию можно реализовать только для относительно летучих веществ и при достаточно высоких температурах ростовой поверхности, что значительно ограничивает возможности МЛЭ. С этой точки зрения химические методы более универсальны, поскольку активация околоравновесного состояния происходит не только за счет повышенных

температур ростовой поверхности и ослабления осаждаемых потоков, но и посредством перевода адатомов в окружающую среду за счет обратных химических процессов. При этом общим, для изложенных выше технологий, является жесткий контроль кинетики и соответствующих ей параметров конденсации, что крайне необходимо для поддержания стационарности процесса. Обычно проблема стационарности решается за счет обратной связи между процессом формирования слоев и параметрами управления, что неизбежно приводит к удорожанию технологического оборудования. Необходимо также отметить, что по мере усложнения технологических задач будет многократно возрастать громоздкость систем обратной связи и управления. Естественным решением этой задачи является создание самоорганизованных технологических систем, что и положено в основу предлагаемой работы.

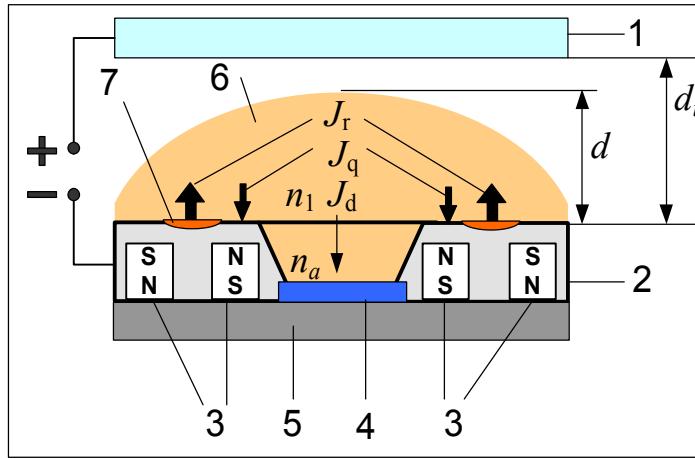
Во многих случаях приближение к термодинамическому равновесию выполняется в системе плазма-конденсат. При воздействии плазмы на ростовую поверхность происходит ее разогрев, а также наблюдается передача импульса (энергии) адатомам при непосредственном их взаимодействии с частицами плазмы. Оба варианта воздействия плазмы стимулируют реиспарение конденсируемого вещества, что в конечном итоге приближает систему к равновесию. В качестве примеров можно привести получение углеродных нанотрубок или выращиваниеnanostructured покрытий при использовании дугового разряда [4]. Однако возможности системы плазма-конденсат ограничиваются неудовлетворительной стационарностью процесса. Так, общепринято считать, что по причине непостоянства пересыщения, выращивание монокристаллов в этой системе является невыполнимой задачей. Наряду с этим необходимую стационарность процесса можно получить на основании разработанных нами самоорганизованных ионно-плазменных систем [5-7], основу работы которых составляет нелинейная взаимозависимость температуры ростовой поверхности  $T_c$  и пересыщения.

Учитывая актуальность околов равновесной по атомной сборки различных архитектурных форм, цель предлагаемой работы состоит в изучении возможностей самоорганизованных систем на примере конденсации меди.

## 1 ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ САМООРГАНИЗАЦИИ В НАКОПИТЕЛЬНОЙ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ СИСТЕМЕ

Основу накопительной системы составляет магнетронный распылитель, работающий в условиях повышенного давления рабочего газа или при длине свободного пробега на много уступающей расстоянию мишень-подложка. Для этих технологических условий установлено [8], что распыленные атомы, из-за взаимодействия с рабочим газом, теряют свою энергию (термализуются) и дальнейшее их перемещение происходит посредством диффузии. При этом отмечается [8], что в первом приближении длина термализации  $d \approx 16(T_a + \Delta T_r)/T_a P_{Ar}$  ( $T_a$  – температура не разогретого рабочего газа,  $\Delta T_r$  – добавочная температура разогрева газа под действием разряда,  $P_{Ar}$  – давление рабочего газа). Следовательно, с повышением  $P_{Ar}$  и при снижении мощности разряда или  $T_r$ , длина термализации убывает. Наряду с этим, потоком нетермализованных атомов в направлении подложки можно пренебречь при выполнении неравенства  $d_t \geq 4d$  ( $d_t$  – расстояние мишень-подложка), причем на основе проведенных экспериментов и теоретических представлений установлено [8], что с повышением давления рабочего газа

примерно до 20-40 Па, а также при мощности разряда до 100 Вт практически все распыленное вещество аккумулируется возле мишени. Принимая во внимание слабую зависимость скорости распыления мишени от давления рабочего газа [8], можно утверждать, что такое накопление неизбежно приведет к конденсации распыленных атомов в области, прилегающей к зоне эрозии даже в том случае, когда на поверхность конденсации воздействует плазма.



*Рисунок 1 – Блок-схема самоорганизованной распылительной системы:  
1-анод; 2-катод; 3-магнитная система; 4-подложка; 5-водоохлаждаемый  
подложкодержатель; 6- область накопления распыленного вещества;  
7-зона эрозии*

Как следует из приведенной на рис. 1 блок-схемы, для повышения эффективности работы системы подложка располагалась внутри полого катода, который в свою очередь совмещен с магнетронной системой (см. рис.1). При этом стабилизация и повышение тока разряда определяются эффектом полого катода, а также магнетронным эффектом [9,10], последний из которых локализует зону эрозии. Следует также подчеркнуть, что практически все вещество (инертный газ и распыленные атомы), попадая внутрь полого катода, переходит в ионизированное состояние [9].

В начальный момент работы распылительной системы внутри полого катода находится только плазма инертного газа. Поскольку скорость потоков вещества в плазме существенно уступает скорости звука можно утверждать, что давление во всех частях распылительной системы одинаковое [8]. В отсутствие конденсации вещества внутри полого катода (это возможно для сильно летучих веществ) взаимная диффузия будет происходить до выравнивания концентраций на входе в полый катод и в его внутренней части.

Воздействие плазмы на ростовую поверхность приводит к тому, что подавляющее количество адатомов распыленного вещества вновь реиспаряется или распыляется, а в последующем повторно ионизируется и, под действием электрического поля, возвращается на ростовую поверхность [9]. Такие кольца массопереноса проявляют себя в большей степени при повышенных давлениях рабочего газа и дополнительно аккумулируют вещество в непосредственной близости к ростовой поверхности. Принимая во внимание эквипотенциальность мишени и ростовой поверхности, а также учитывая специфику работы системы накопления, можно утверждать, что увеличение мощности разряда

приводит к повышению температуры ростовой поверхности  $T_c$ , концентрации атомов распыленного вещества  $n_1$  на входе в полый катод, а, следовательно, и конденсируемого потока  $J_c$  (см. рис. 1). Как установлено экспериментально, синхронное изменение указанных параметров может привести к сохранению стационарности процесса или пересыщения.

За счет непосредственного взаимодействия адатомов с частицами плазмы численные значения энергий связей осаждаемых атомов с ростовой поверхностью снижаются до эффективных значений и определяются соотношением [5]

$$E_e = -E_i + (E_s \pm \Delta E), \quad (2)$$

где  $E_i$  – энергия связи без воздействия частиц на ростовую поверхность;  $E_s$  – средняя энергия, передаваемая атомам со стороны плазмы;  $\Delta E$  – отклонение передаваемой энергии от  $E_s$ .

Поскольку пересыщение можно представить в виде  $(n_a - n_e) / n_e$  ( $n_a$  и  $n_e$  – соответственно текущая и равновесная концентрации атомов конденсируемого вещества над ростовой поверхностью), а также принимая во внимание пропорциональность  $n_e$  выражению  $\exp(-E_e / kT_c)$ , можно утверждать, что в случае использования плазмы можно реализовать окоравновесную конденсацию слаболетучих веществ при более низких температурах.

С другой стороны в системе происходит минимизация пересыщения. Так предположим, что под действием плазмы ростовая поверхность достигла температуры, при которой, в силу накопления конденсируемого вещества, стало выполняться неравенство  $n_a \geq n_e$ . Незначительное пересыщение приводит к началу барьерной нуклеации. При этом за счет термической аккомодации адатомов, изначально обладающих повышенной избыточной энергией, происходит заметное повышение температуры ростовой поверхности, а также, в силу “разрыва” кольцевых потоков массопереноса, снижается суммарный осаждаемый поток. Таким образом, накопление осаждаемого вещества переводит систему в пересыщенное состояние, а начало конденсации автоматически снижает пересыщение до критического значения. Самосогласованность и противоположность этих двух процессов, определяемых сложной нелинейной взаимосвязью между основными параметрами конденсации, и является наиболее важным звеном самоорганизации стационарной окоравновесной конденсации.

Как следует из рис.1, распыляемый поток вещества  $J_r$ , в основном, конденсируется на прилегающей к зоне эрозии поверхности в виде потока  $J_q$  и частично диффундирует в полый катод (поток  $J_d$ ). Тогда изменение концентрации атомов и ионов распыленного вещества у входа в полый катод можно представить в виде соотношения

$$\dot{n}_1 \approx J_r - J_d - J_q \quad (3)$$

На основании вполне допустимого предположения о существенном превышении  $J_r$  и  $J_q$  над диффузионным потоком  $J_d$  будем считать, что при изменении последнего концентрация  $n_1$  в первом приближении

остается постоянной. Тогда изменение концентрации атомов и ионов конденсируемого вещества на расстоянии от ростовой поверхности, меньшем среднего диаметра кольца массопереноса, можно представить выражением

$$\dot{n}_a = -D(n_a - n_1)/\Delta l_1 - J_c, \quad (4)$$

где  $D$  – коэффициент взаимной диффузии;  $J_d \approx -D(n_a - n_1)/\Delta l_1$  – входящий в полый катод поток;  $\Delta l_1$  – характерное расстояние между точками наблюдения  $n_a$  и  $n_1$ .

С учетом неизменности  $n_1$  решение уравнения (4) можно представить в виде

$$n_a = \exp(-Dt/\Delta l_1) + n_1 - J_c \Delta l_1 / D, \quad (5)$$

На основании (5) легко показать, что при любых изменениях входящего в систему накопления потока конденсируемого вещества условие  $t \rightarrow \infty$  возвращает систему в состояния, при котором  $J_d = J_c$ . Такое поведение системы можно объяснить самосогласованным изменением потоков. Так если  $J_d > J_c$  неизбежно происходит увеличение  $n_a$  и, соответственно, снижение градиента концентрации или  $J_d$  до необходимого уровня. Если же  $J_d < J_c$ , градиент будет возрастать, увеличивая при этом входящий в систему накопления поток. Все это в совокупности и стабилизирует  $J_d$  на уровне конденсируемого потока.

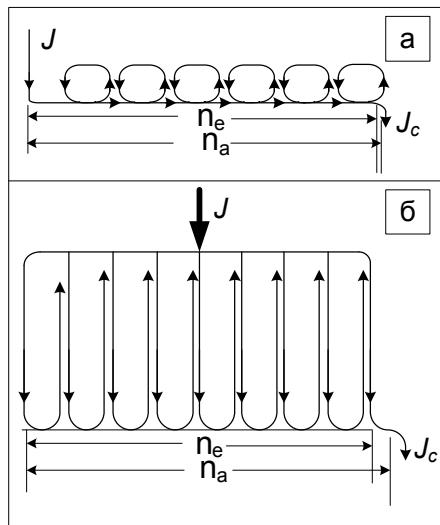


Рисунок 2 – Модельные представления о конденсации в самоорганизованных (а) и обычных (б) системах

Суммируя изложенное выше, можно представить физические модели конденсации вещества в самоорганизованной и обычной системах (см. рис. 2). Из сопоставительного анализа представленных моделей следует, что наиболее важной их отличительной особенностью является накопление вещества возле ростовой поверхности при самоорганизации.

Конденсаты меди были получены на стеклянных и металлических подложках (меди и нержавеющей стали) при использовании высокочистой инертной среды.

## 2 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реализовать условия близости к равновесию в системе плазма-конденсат легче для веществ, которые обладают достаточно высокими равновесными давлениями паров и коэффициентами распыления, а также с более низкими значениями температуры плавления и пороговой энергии распыления. Для того, чтобы выявить насколько сложно для данного вещества получить условия близкие к термодинамическому равновесию был введен коэффициент  $\beta$ , определяемый как [11,12]:

$$\beta = 1,6 \cdot 10^8 K_i / E_r T_p T_q \quad (6)$$

*Таблица 1 – Физические свойства некоторых металлов и углерода [11]*

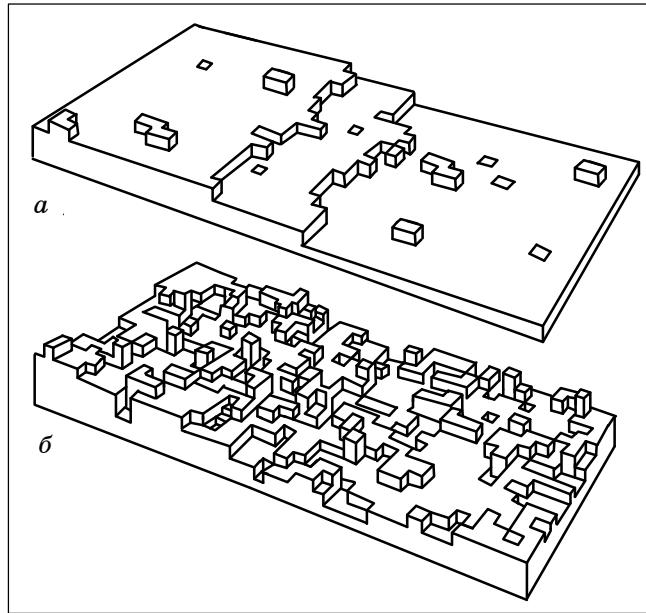
Вещество	Коэффициент распыления ионами Ar с энергией 200 эВ ( $K_i$ ) [12]	Пороговая энергия распыления ионами Ar, эВ ( $E_r$ ) [12]	Температура плавления, К ( $T_p$ ) [12]	Температура, при которой равновесное давление паров составляет 1,3 Па, К ( $T_q$ ) [12]	$\beta$ , эВ <sup>-1</sup> ·К <sup>-2</sup>
Cu	1,1	17	1357	1570	4,9
Al	0,35	13	932	1493	3,1
Ni	0,7	21	1723	1803	1,7
Ta	0,3	26	3273	3333	0,17
C	0,05	33	3973	2873	0,021

В таблице 1 приведены физические параметры некоторых металлов и углерода (графита), а также расчетные значение корреляционного коэффициента  $\beta$ . Как следует из приведенной таблицы, лидирующие позиции занимает медь. Следовательно, для этого металла при помощи самоорганизованных систем можно получить максимально приближенные к равновесию условия.

Предельная близость к равновесию предполагает два варианта конденсации. Первый из них может быть основан на тангенциальном росте кристаллов, габитус которых для ГЦК-кристаллов базируется на плоскости (210) [2,3]. Отличительная особенность этой плоскости состоит в том, что находящиеся на ней атомы в положении полукристалла имеют максимально прочные химические связи [3]. При этом пересыщение должно быть достаточным для зарождения новых монострупенек роста.

При дальнейшем приближении к равновесию происходит переход к нормальному росту кристаллов посредством застройки атомно-шероховатой поверхности. Такой вариант предполагает равновероятное

поатомное встраивание в любой участок ростовой поверхности, что вызвано большой плотностью изломов моноступенек, служащих активными центрами роста. В конечном итоге эти условия способствуют формированию шаровидных форм. Переход к нормальному росту объясняется тем, что предельно слабые пересыщения вызывают тепловые флюктуации атомов, находящихся на торцах ступени. По этой причине атомы покидают ступень, уходя в окружающую среду или адсорбируясь на поверхности. Поскольку переход в паровую fazу требует больших затрат энергии, как правило, преобладают смещения в адсорбционный слой. Далее атомы, мигрируя по поверхности, могут присоединяться к ступени, что определяет основу для ее перехода от атомно-гладкого строения к атомно-шероховатому (см. рис. 3).



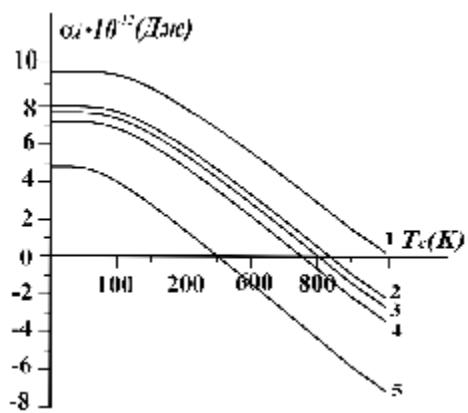
*Рисунок 3 – Модель перехода от атомно-гладкой (а) к атомно-шероховатой (б) поверхности*

Появление изломов на ступени можно объяснить также снижением ее свободной энергии  $\alpha_i$ , которое в простейшем случае определяется зависимостью [3]:

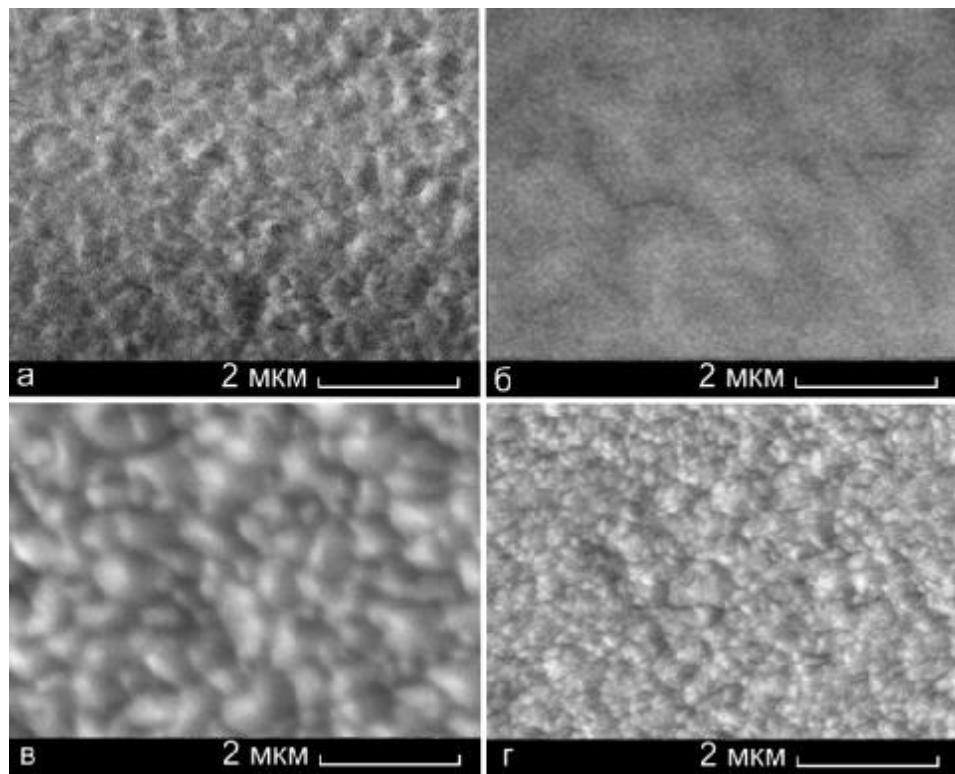
$$\alpha_i = nE_e - nkT_c \ln(1 + 2\chi), \quad (7)$$

где  $\chi = \exp(-E_e / kT_c)$ ;  $n$  – плотность атомов на торце моноступени.

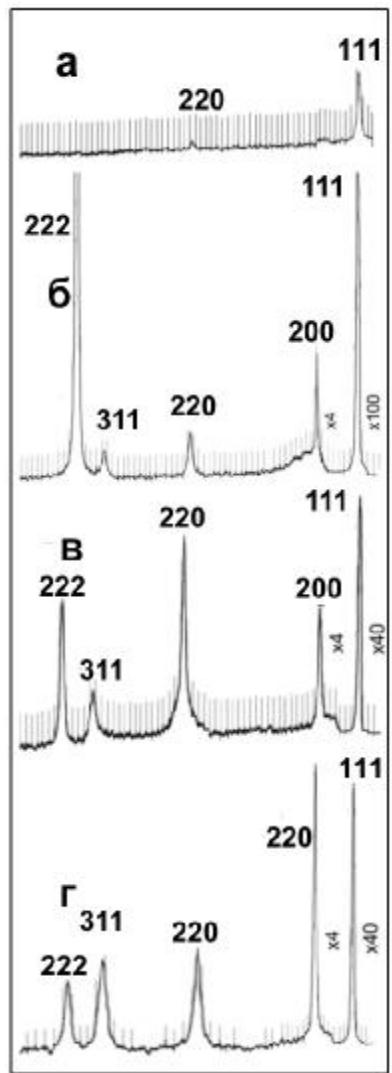
При определенном приближении к равновесию свободная энергия ступени обращается в ноль, что приводит к качественному изменению всей структуры поверхности. При температурах выше критической ступени исчезают, и поверхность становится атомно-шероховатой. Для оценки значения критической температуры были построены графики  $\alpha_i(T_c)$  для различных значений энергии связи атома с поверхностью  $E_e$  (см. рис. 4).



*Рисунок 4 – Графики зависимостей  $\alpha_i(T_c)$  для различных  $E_e$ :  
1 – 0.6 эВ; 2 – 0.05 эВ; 3 – 0.048 эВ; 4 – 0.045 эВ; 5 – 0.03 эВ*



*Рисунок 5 – Морфологии поверхностей базовых непористых слоев:  
 $P_{Ar} = 5 \text{ Па}, P_w = 1,97 \text{ Вт}, t = 9 \text{ час. (а)}$ ;  $P_{Ar} = 15 \text{ Па}, P_w = 3,8 \text{ Вт}, t = 7 \text{ час. (б)}$ ;  
 $P_{Ar} = 15 \text{ Па}, P_w = 13 \text{ Вт}, t = 9,6 \text{ час. (в)}$ ;  $P_{Ar} = 18 \text{ Па}, P_w = 76 \text{ Вт}, t = 2,3 \text{ час. (г)}$*



*Рисунок 6 – Рентгенограммы, соответствующие структурам, которые представлены на рис. 5*

На основании графиков было установлено, что смена знака  $\alpha_i$  в области температуры конденсации примерно  $600^0$  С происходит при  $E_e = 0,06$  эВ. Достаточно низкое значение  $E_e$  такого перехода подтверждает необходимость использования эффективных энергий химических связей.

Как правило, зарождение конденсатов меди на стекле происходило в виде сплошных слоев при условии, что плоскость (111) Cu параллельна поверхности подложки. Подобная текстура зарождения обусловлена максимально плотной упаковкой (111), а также реализацией для системы медь-стекло механизма Фольмера-Вебера, что в совокупности минимизирует свободную энергию границы раздела конденсат-стекло [7]. Толщина базового высокотекстурированного слоя может изменяться от 0.1 до 8 мкм. На рис. 5 представлена морфология поверхности слабопористых микроструктур, полученных в различных давлениях рабочего газа, мощности разряда ( $P_W$ ) и времени осаждения ( $t$ ). Из анализа микроструктур и соответствующих рентгенограмм (см. рис. 6) следует, что полученные конденсаты представляют собой относительно крупноблочные поликристаллы с хорошо выраженной коаксиально-симметричной текстурой. При этом не исключается вариант нуклеации в виде одинаково ориентированных по отношению к подложке кристаллов [5], что способствует укрупнению зерен.

При достаточно длительной конденсации практически во всех случаях на ростовой поверхности базового слоя зарождаются поликристаллы имеющие округлые формы (см. рис. 7). Как уже отмечалось, переход к шаровидным формам является следствием минимизации свободной поверхностной энергии или итогом нормального роста кристаллов. Из рентгеновских исследований следует, что в случае образования куполообразных поликристаллов (см. рис. 7 а, б и рис. 8 а) текстура конденсатов соответствует текстуре зарождения, а появление монокристаллических включений сопровождается усилением отражений от плоскости (220) (см. рис. 7 в, г и рис. 8 б). Такая тенденция смены текстуры сохраняется при дальнейшем наращивании конденсатов и, совместно со слабо выраженной огранкой включений, подтверждает их монокристаллическое строение. Следует также отметить различие в формировании поликристаллических включений при относительно высоких (см. рис. 7 а) и низких (см. рис. 7 б) давлениях рабочего газа.

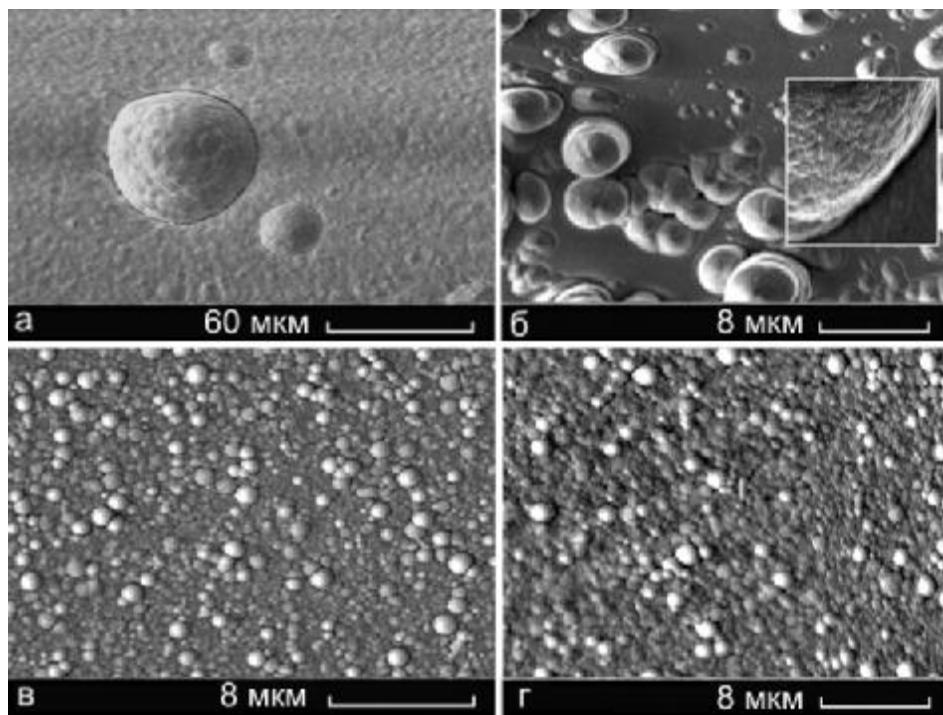


Рисунок 7 – Этап рождения шаровидных поликристаллов (а, б) и монокристаллов (в, г):  
 $P_{Ar} = 20\text{Pa}$ ,  $P_w = 19\text{Bm}$ ,  $t = 6\text{ час.}$ (а);  $P_{Ar} = 10\text{Pa}$ ,  $P_w = 3,8\text{Bm}$ ,  $t = 7\text{ час.}$ (б);  
 $P_{Ar} = 15\text{Pa}$ ,  $P_w = 3,14\text{Bm}$ ,  $t = 6,6\text{ час.}$ (в);  $P_{Ar} = 18\text{Pa}$ ,  $P_w = 13\text{Bm}$ ,  $t = 3\text{ час.}$ (г)

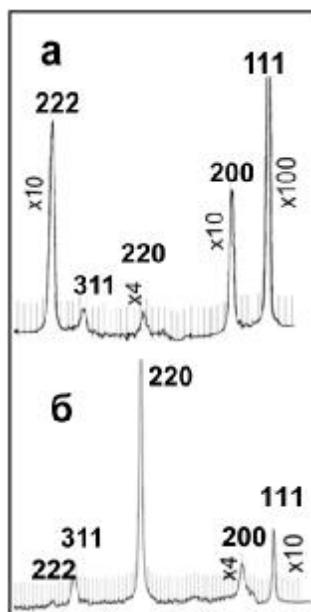


Рисунок 8 – Рентгенограммы от структур, которые соответствуют зарождению шаровидных поликристаллических (а) и монокристаллических (б)

Так, повышенное значение  $P_{Ar}$  способствует формированию чисто шаровидных форм, а при снижении давления наблюдается проявление конусности. По-видимому, указанные различия определяются влиянием электрического поля на движение ионов вблизи выступающих частей ростовой поверхности при снижении  $P_{Ar}$ . Другими словами конусность включений является признаком проявления полевой селективности. Этот вывод в полной мере подтверждается самоусиливающимся механизмом роста включений, т. е. пропорциональностью скорости роста их размерам. В отдельных случаях повышение пересыщения в окрестности включения за счет фокусировки осаждаемого потока

способствует вторичному зародышеобразованию, что, в конечном итоге, формирует нагромождения включений (см. рис. 9). В тоже время повышенные давления рабочего газа снижают длину свободного пробега конденсируемых атомов, что минимизирует влияние электрического поля на траекторию движения ионов, способствуя тем самым равновероятному поступлению вещества на различные участки ростовой поверхности. Это подтверждается хорошо выраженной сферичностью (см. рис. 7 а).

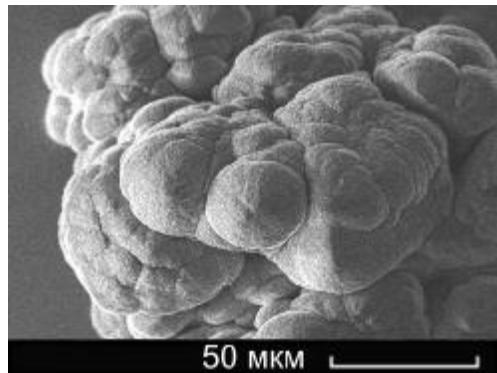


Рисунок 9 – Проявление полевой селективности:  $P_{Ar} = 10 \text{ Па}$ ,  $P_w = 3,8 \text{ Вт}$ ,  $t = 9 \text{ час}$

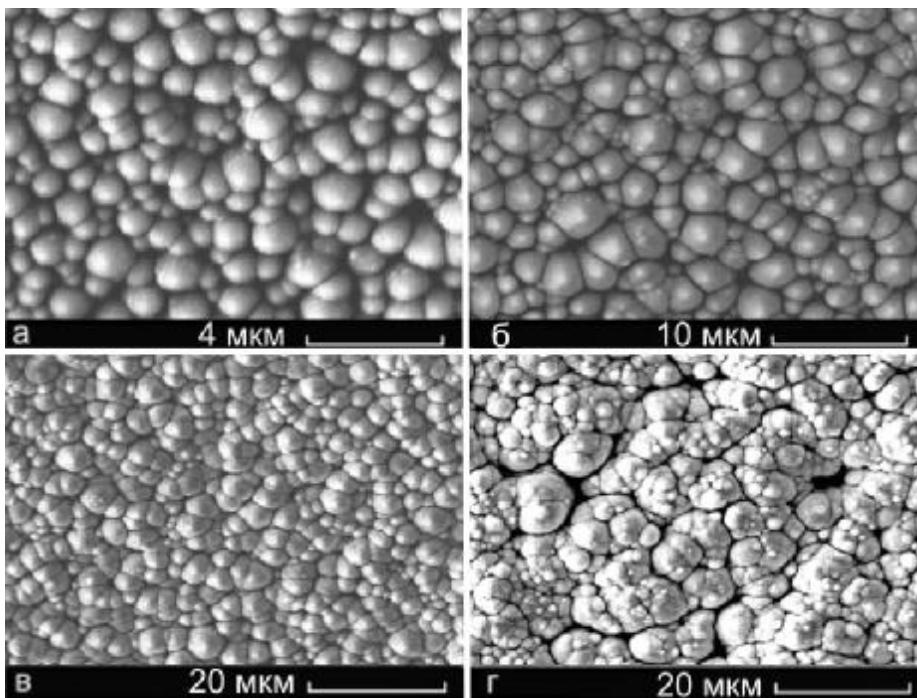


Рисунок 10 – Закономерности изменения структуры конденсатов в зависимости от времени осаждения

$$P_{Ar} = 15 \text{ Па}, P_w = 16,8 \text{ Вт},$$

a)  $t = 3 \text{ час.}$ ; б)  $t = 10 \text{ час.}$ ; в)  $t = 17 \text{ час.}$ ; г)  $t = 31 \text{ час.}$ ;

Определенный интерес представляют исследования закономерности структурообразования конденсатов с монокристаллическими

включениями в зависимости от времени осаждения. В этой связи из представленных на рис. 10 микроскопических структур можно сделать вывод о том, что в зависимости от продолжительности конденсации в основном реализуются три этапа. На первом из них монокристаллические включения заполняют всю ростовую поверхность (см. рис. 10 а).

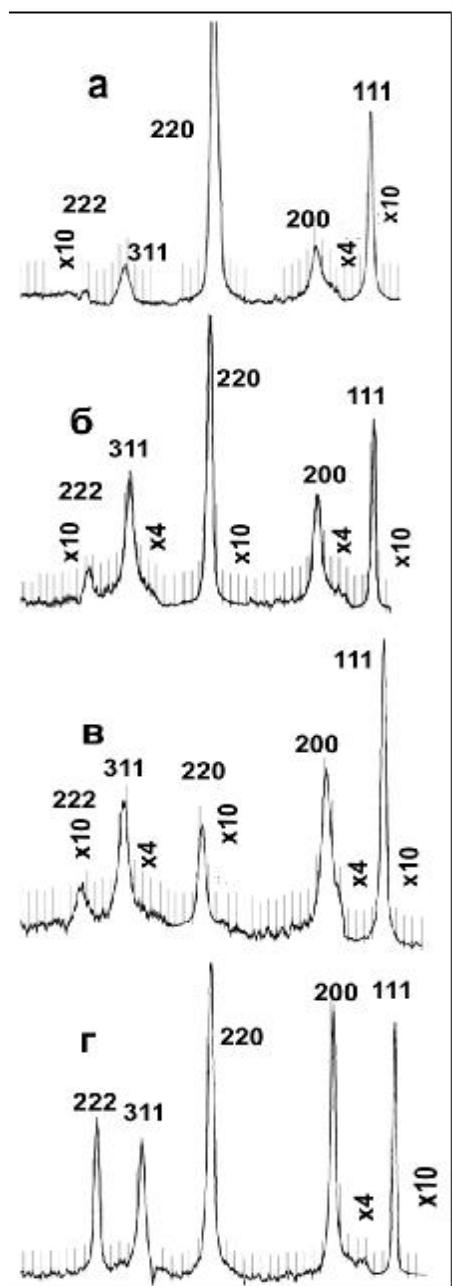


Рисунок 11 – Рентгенограммы, соответствующие структурам, которые представлены на рис. 10

конденсация способствует вторичному зарождению шаровидных кристаллов на образованных в процессе роста конденсата активных

На втором этапе наблюдается разноскоростной рост включений и появление у них признаков огранки (см. рис. 10 б и в). Ускорение роста выступающих над ростовой поверхностью относительно крупных кристаллов, по-видимому, является следствием полевой селективности. Следует отметить, что в общем случае флуктуации напряженности электрического поля над ростовой поверхностью могут увеличить  $\Delta P_d$  и снизить  $\Delta T_d$ . Тогда, согласно (1), в зависимости от вклада в пересыщение  $\Delta P_d$  и  $\Delta T_d$  могут быть реализованы, по крайней мере, три условия конденсации:

В силу повышенной температуры ростовой поверхности вещество на включениях не конденсируется. Такой вариант возможен при  $\Delta T_d < 0$ , а также при условии, что давление осаждаемых паров намного уступает давлению рабочего газа. Следовательно, усиленная бомбардировка ионами инертного газа ростовой поверхности и соответствующие высокие значения  $T_c$ , а также относительно слабые осаждаемые потоки делают конденсацию невозможной.

1 Компенсирующие взаимные изменения  $\Delta P_d$  и  $\Delta T_d$  не изменяют  $\Delta \mu$ , что определяет также неизменность условий конденсации.

2 Значительное повышение  $\Delta P_d$  может привести к существенному росту локального пересыщения и, как следствие, создать условия для вторичного зародышебразования. Очевидно, такие условия выполнимы при достаточно высоких парциальных давлениях паров распыленного вещества.

Наиболее продолжительная

центрах (см. рис. 10 г), в качестве которых выступают места сращивания базовых кристаллов.

На основании рентгеновских исследований установлено, что первый этап роста конденсатов сопровождается усилением текстуры, при которой (220) параллельна поверхности подложки (см. рис. 11 а, б), а дальнейшее формирование конденсатов не приводит к заметному изменению ориентации роста кристаллов (см. рис. 11 в, г). Последний факт говорит о зарождении вторичных кристаллов в произвольных направлениях.

Изложенные выше экспериментальные результаты были получены при использовании водоохлаждаемого подложкодержателя. Наряду с этим

переход к наиболее близким к равновесию условиям в системе плазма-конденсат можно достичь при отключении охлаждения подложко-держателя. Как следует из приведенной на рис. 12 а микроструктуры зарождение конденсата в столь экстремальных условиях происходит только на отдельных участках подложки. Подобные селективные процессы являются

следствием

зародышеобразования исключительно на центрах, обладающих максимально возможной энергией химических связей. Эти условия способствуют сохранению высокой пористости на протяжении всех последующих этапов наращивания слоев, а также отсутствию каких либо признаков ограничения (см. рис. 12 б, в).

Таким образом, проведенный выше анализ экспериментальных результатов по конденсации на стекло указывает на то, что ростовая поверхность во всех случаях представляет собой атомно-шероховатую поверхность. Наряду с этим повышение теплоотвода от ростовой поверхности к водоохлаждаемому подложкодержателю за счет использования подложек из металлов должно способствовать повышению пересыщения, а, следовательно, и возможному переходу к тангенциальному росту. Проверка этого предположения изложена в заключительной части работы.

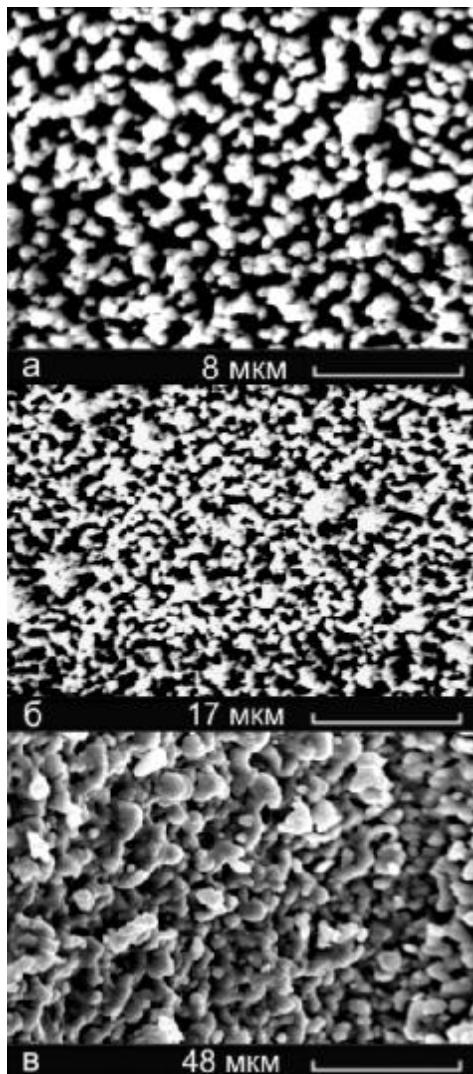


Рисунок 12 – Этапы формирования высокопористых структур при отсутствии охлаждения подложкодержателя, а также при

$$P_{Ar} = 15 \text{ Па}, P_w = 136 \text{ Вт},$$

а)  $t = 1,3 \text{ час.}$ ; б)  $t = 5 \text{ час.}$ ; в)  $t = 8 \text{ час.}$

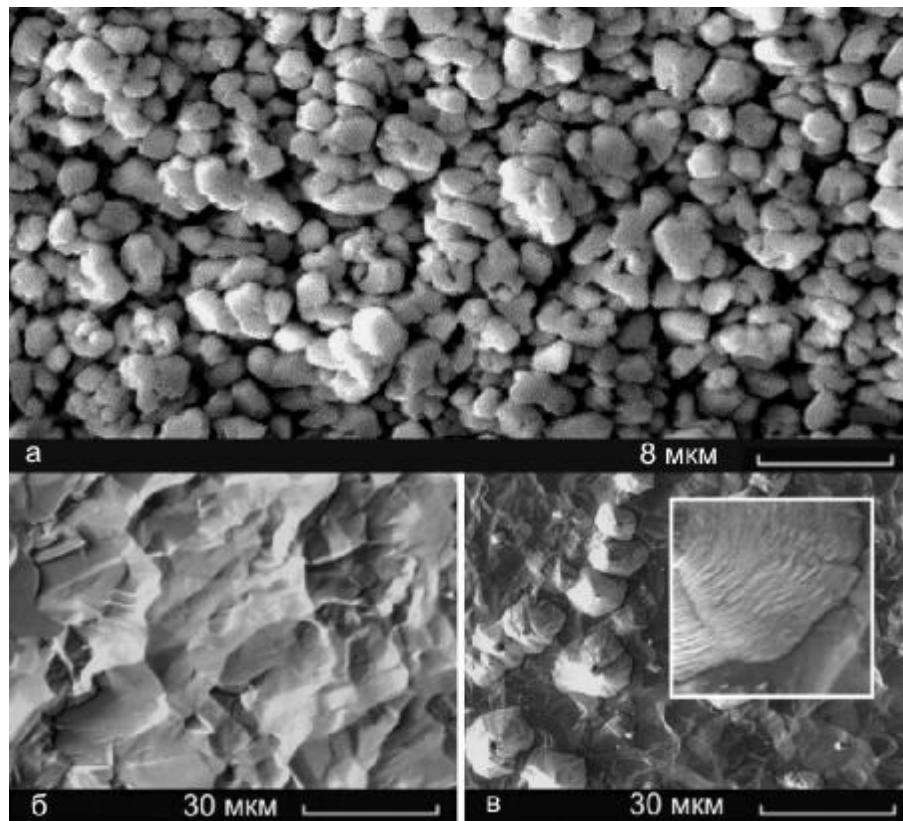


Рисунок 13 – Структура конденсатов, полученных на подложках из нержавеющей стали (а) и меди (б), (в):  $t = 6$  час. (б);  $t = 8$  час. (в) при  $P_{Ar}=15$  Па,  $P_w=3,8$  Вт

Как следует из рис. 13 а, при конденсации на подложки из нержавеющей стали образуются высокопористые слои в виде слабо связанных друг с другом кристаллов с заметной огранкой. Это свидетельствует о преимущественном тангенциальном росте посредством застройки моноступеней, а также о вторичном зародышеобразовании, преимущественно, на границах сращивания кристаллов. В тоже время конденсация на водоохлаждаемых медных подложках способствует формированию непористых крупноблочных поликристаллов с последующим зарождением на активных центрах пирамидальных включений (см. рис. 13 б, в). По-видимому, такой механизм роста конденсата связан с его гомоэпитаксиальным зарождением, повторяющим исходную поликристаллическую структуру подложки.

#### ВЫВОДЫ

1 Использование стеклянных подложек способствует образованию атомно-шероховатой ростовой поверхности, что свидетельствует о самоорганизации в накопительных ионно-плазменных системах предельно слабого не меняющегося во времени пересыщения.

2 На микро уровне пересыщение может изменяться в зависимости от кривизны ростовой поверхности, что способствует вторичному зародышеобразованию в местах сращивания кристаллов.

3 Минимизация поверхностной свободной энергии трансформирует ростовую поверхность в шаровидную форму в виде монокристаллических или поликристаллических включений.

4 Переход к металлическим подложкам повышает теплоотвод от ростовой поверхности и, тем самым, повышает пересыщение и определяет переход к тангенциальному росту кристаллов, причем реализуемая при этом гомоэпитаксия исключает формирование пористости.

## SUMMARY

### STRUCTURE FORMATION OF COPPER LAYERS UNDER NEAR-EQUILIBRIUM STATIONARY CONDENSATION IN ACCUMULATIVE ION-PLASMOUS SYSTEM

**V.I. Perekrestov, A.S. Kornyushchenko, Yu.A. Kosminskaya, B.V. Deshin**  
Sumy State University, R-Korsakova Str., 2, Sumy, 40007

The physical model of the operation principle of accumulative ion-plasmous systems is examined. The main stages of condensate formation have been established depending on condensation time, which are based on the ultimate minimization of free surface energy and on secondary nucleation on the borders of crystals intergrowth. The use of metal substrates instead of glasses ones has led to the transition from the normal growth of crystals to the tangential growth. The self-organization of near-equilibrium stationary condensation in accumulative ion-plasmous systems has been experimentally confirmed on the example of regularities of copper condensates formation with the use of wide spectrum of technological parameters.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономарев Л.И. Под знаком кванта. – М.: Наука, 1989. – 366 с.
2. Perekrestov V.I., Kornyushchenko A.S., Kosminskaya Yu.A. Formation of Nanosystems under Near-Equilibrium Copper Condensation in an Ultrapure Inert Medium//JETP Letters. – 2007. – № 86(12). – Р.767–771.
3. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. Современная кристаллография. Образование кристаллов. – М.: Наука, 1980. - Т.3. –408 с.
4. Бакай А.С., Стрельницкий В.Е. Структура и физические свойства углеродных конденсатов, полученных при осаждении потоков быстрых частиц. – Москва: ЦНИИатоминформ, 1984. – 87 с.
5. Perekrestov V.I., Kornyushchenko A.S., Kosminskaya Yu.A. Single Crystal Aluminum Deposit Formation on Isotropic Substrates by Means of Self-Organized Ion Sputtering//Technical Physics Letters. – 2006. –№32(10). – Р.868–870.
6. Perekrestov V.I., Kosminskaya Yu.A. The phase and morphological inhomogeneity of the Ti–C system deposits formed at the plasma–titanium substrate interface //JETP Letters. – 2003. – №78(4). – Р.223–229.
7. Perekrestov V.I. High-porosity metal structure formation under stationary nonequilibrium condensation conditions//Technical Physics Letters. – 2005. – № 31(10). – Р.830-832.
8. Знаменский А.Г., Марченко В.А. Магнетронное напыление при повышенных давлениях: процессы в газовой среде//ЖТФ. – 1998. - №68(7). – С.24-33.
9. Жиглинский А.Г., Кучинский В.В. Массоперенос при взаимодействии плазмы с поверхностью. – Москва.: Энергоатомиздат, 1991. – 206 с.
10. Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. – М.:Энергоатомиздат, 1989. – 328 с.
11. Перекрестов В.І., Космінська Ю.О., Корнющенко Г.С. Прояв селективних процесів в умовах нерівноважної стаціонарної конденсації Сі та Al // ФХТТ. – 2005. – №6(3). – С. 398-402.
12. Технология тонких пленок/ Под ред. Майселя Л., Гленга Р. – Москва.: Советское радио, 1977. - Т.1. – 662 с.

**Перекрестов В.И.**, доктор техн. наук, профессор кафедры физической электроники;  
**Корнющенко А.С.**, аспирант кафедры физической электроники;  
**Косминская Ю.А.**, кандидат физ.-мат. наук, доцент кафедры физической электроники;  
**Дешин Б.В.**, младший научный сотрудник кафедры физической электроники

Поступила в редакцию 5 мая 2008 г.