

СУМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

МОКРЕНКО АЛЕКСАНДР АНАТОЛЬЕВИЧ

УДК 539.231:538.975

**САМОСБОРКА НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ Al, Ni, Ti И Si
В УСЛОВИЯХ ОКОЛОРАВНОВЕСНОЙ КОНДЕНСАЦИИ**

01.04.07 – физика твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени кандидата

физико-математических наук

Научный руководитель

Перекрестов Вячеслав Иванович

доктор технических наук, доцент

Сумы – 2011

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
РАЗДЕЛ 1	
ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ.....	12
1.1 Конденсация вещества в условиях близости к термодинамическому равновесию	12
1.2 Физические методы создания околоравновесных условий конденсации.....	14
1.3 Конденсация вещества на границе раздела химически активная среда – ростовая поверхность.....	21
Выводы к разделу 1	32
РАЗДЕЛ 2	
МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА	34
2.1 Конструктивные особенности накопительных ионно-плазменных систем.....	34
2.2 Физические процессы, происходящие в системе низкотемпературная плазма – конденсат при повышенных давлениях рабочего газа.....	37
2.3 Расчет распределения энергии распыленных атомов в зависимости от давления рабочего газа.....	42
2.4 Методика и результаты очистки рабочего газа	52
Выводы к разделу 2	54
РАЗДЕЛ 3 МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ НИКЕЛЯ В ЧИСТОЙ ИНЕРТНОЙ СРЕДЕ	56
3.1 Формирование фрактальных структур Ni.....	57
Выводы к разделу 3	69
РАЗДЕЛ 4	
ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В НАКОПИТЕЛЬНЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ СИСТЕМАХ	71

4.1 Самоорганизация критически малых стационарных пересыщений в накопительных системах низкотемпературная плазма-конденсат.....	71
4.1.1 Критерии стационарности околоравновесной конденсации.....	71
4.1.2 Математическая модель самоорганизации критически малых пересыщений.	75
4.2 Формирование конденсатов Al и Ti в околоравновесных условиях ..	82
4.2.1 Получение высокопористых конденсатов Al.....	82
4.2.2 Формирование пористых систем Ti.....	93
4.3 Формирование конденсатов Si в условиях самоорганизации критически малых пересыщений.....	104
4.3.1 Самосборка островковых систем аморфного кремния с помощью полевой селективности	104
4.3.2 Самоорганизация морфологических характеристик конденсатов Si при совместном проявлении полевой селективности и эффекта Гиббса-Томсона.....	110
Выводы к разделу 4.....	119
ВЫВОДЫ	121
ПРИМЕЧАНИЯ.....	123
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	124
Приложение А.....	141
Приложение Б.....	142

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее важные достижения современных нанотехнологий являются результатом применения особых методов получения микро- и наносистем при переходе вещества в конденсированное состояние. Решение подобного рода задач, прежде всего, связано с возможностью реализации избирательности процесса закрепления атомов на ростовой поверхности, что является основой для формирования 3D-низкоразмерных систем. На сегодняшний день манипуляцию отдельными атомами можно осуществлять, используя атомно-силовую микроскопию [1]. Однако такой подход не позволяет реализовать высокую производительность процесса, что исключает его широкое практическое применение. Молекулярно-лучевая эпитаксия также имеет ряд ограничений, которые определяются возможностью реализации околоравновесной конденсации только малого количества относительно высоколетучих веществ [2, 3].

Основой принципиально нового технологического подхода, изложенного в представленной работе, является использование нелинейной взаимосвязи между основными технологическими параметрами. Процессы, протекающие на границе раздела низкотемпературная плазма газового разряда – конденсат, приводят к самоорганизации критически малых стационарных пересыщений. При этом воздействие высокоионизированной плазмы на поверхность роста конденсата позволяет обеспечить высокую стационарность процесса даже при конденсации слаболетучих веществ. В этом случае самоорганизация различных микро- и наносистем является следствием минимизации свободной энергии. По причине новизны технологического подхода, основные физические принципы формирования конденсатов в подобных условиях изучены недостаточно и представляют значительный научный и практический интерес. Исследования процессов образования низкоразмерных систем в условиях стационарной околоравновесной конденсации позволят расширить представления о механизмах зарождения и роста конденсатов, а также разработать

принципиально новый подход к описанию процесса структурообразования высокопористых систем.

Таким образом, основу представленной работы составляет изучение механизмов самосборки низкоразмерных 3D структур в условиях околоравновесной стационарной конденсации в технологических системах, которым свойственна самоорганизация критически малых стационарных пересыщений.

Актуальность темы. Современные тенденции использования микро- и наносистем стимулируют развитие нанотехнологий, которые открывают широкие возможности для создания новых материалов. Так, высокопористые низкоразмерные системы используются для создания сенсоров, катализаторов, а также широкого спектра других активных элементов, которые требуют развитой поверхности. Примером получения высокопористых материалов является прессование порошков с размерами частиц несколько десятков нанометров; большое распространение получили такие технологии, как осаждение из газовой фазы, жидкофазные методы и их модификации. Наряду с этим в этих технологических подходах не используется самоорганизация стационарной околоравновесной конденсации слаболетучих веществ, что существенно ограничивает их возможности.

Общеизвестные на сегодняшний день модели, которые объясняют конденсацию вещества, не могут в полной мере описать кинетику процесса формирования пористых дву- и трехмерных систем. Таким образом, существует потребность в экспериментальных исследованиях закономерностей роста низкоразмерных систем в околоравновесных условиях и разработке математических моделей, которые определяют процесс самосборки микро- и нано систем. Для решения этой актуальной проблемы использована накопительная система плазма-конденсат (НСПК), которая позволяет реализовать пространственно-распределенное наращивание конденсата. Основой работы НСПК является нелинейная зависимость основных технологических параметров и соответствующая самоорганизация критически

малых стационарных пересыщений. Как показали проведенные эксперименты, в условиях околоравновесной конденсации имеют место циклические процессы, которые определяют самосборку фрактальных систем. В работе показано, что при приближении к термодинамическому равновесию на процесс структурообразования конденсатов существенно влияют флуктуации электрического поля, которые наблюдаются непосредственно над ростовой поверхностью. Комбинация электрического поля и сверхнизких пересыщений позволила впервые реализовать ряд новых механизмов структурообразования конденсатов. Так, на примере Al, Ni, Ti и Si изучены механизмы структурообразования фрактальных сеток, пористых столбчатых структур, статистически однородных пористых слоев в виде слабосвязанных отдельных микро- и нанокристаллов равновесной формы, вискероидов и т.д. На основе представлений о механизмах конденсации вещества впервые разработаны математические модели, которые объясняют процесс структурообразования пористых систем. Полученные результаты исследований могут быть использованы для создания устройств в разных областях науки и техники.

Таким образом, исследования механизмов формирования низкоразмерных систем слаболетучих металлов (Al, Ni, Ti) и полупроводников (Si) в условиях стационарной околоравновесной конденсации и наличия электрического поля имеет научное и прикладное значение.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Работа выполнена на кафедре наноэлектроники Сумского государственного университета при поддержке Министерства образования и науки, молодежи и спорта Украины в рамках госбюджетной темы № 0109U001386 – «Статистическая теория иерархических структур дефектов кристаллического строения» (2009 – 2011 гг.). Соискатель принимал участие при выполнении отмеченной научно-исследовательской работы как исполнитель.

Цель и задачи исследований. Целью работы является изучение закономерностей самосборки низкоразмерных систем Al, Ni, Ti и Si в условиях

околоравновесной стационарной конденсации, а также разработка математических моделей, описывающих эти процессы.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **основные задачи**:

- на примере конденсации Al, Ni, Ti и Si проанализировать физические процессы, которые имеют место при работе накопительных систем плазма-конденсат; построить математическую модель, которая позволяет аналитически описать процесс самоорганизации стационарных околоравновесных условий конденсации;
- на примере конденсации предельно слабых паровых потоков Ni в сверхчистой инертной среде изучить механизмы формирования 3D наноразмерных систем на подложках из стекла и сколах (001) KCl;
- изучить проявление взаимозависимых структурной и полевой селективностей при формировании конденсатов Al, Ti, Si в условиях околоравновесной конденсации и подводе к ростовой поверхности отрицательного смещения;
- разработать математические модели, определяющие самоорганизацию низкоразмерных систем.

Объект исследований – процесс самосборки низкоразмерных систем металлов и полупроводников в условиях околоравновесной конденсации в накопительных системах плазма-конденсат при отсутствии или наличии накопления вещества вблизи ростовой поверхности.

Предмет исследований – механизмы и закономерности самосборки конденсатов Al, Ni, Ti и Si в зависимости от селективных процессов, происходящих при конденсации вещества в окрестности термодинамического равновесия.

Методы исследований. Комплексные исследования структуры и фазового состава конденсатов проводились методами рентгеноструктурного анализа, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), микродифракции

электронов, растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием рентгеновского микроанализа.

Научная новизна полученных результатов

Проведение теоретических и экспериментальных исследований процесса самосборки низкоразмерных систем металлов и полупроводников, а также структуры пленочных систем позволило получить такие новые научные результаты:

1. Впервые установлены закономерности самосборки пористых наносистем Ni и Ti в виде фрактальных образований при осаждении предельно слабых паровых потоков вещества и одновременном воздействии на ростовую поверхность низкотемпературной плазмой. В случае достаточно продолжительной конденсации Ni (~ 3 часа) наблюдается переход от формирования системы слабосвязанных нанокристаллов к системе вискероидов, диаметр которых составляет 30 - 600 нм, длина – 1 – 5 мкм.
2. На основании взаимозависимых физических процессов, основанных на эффекте Гиббса-Томсона и полевой селективности, впервые разработана математическая модель, определяющая самосборку ростовой поверхности в виде фрагментов поверхности эллипсоидов вращения.
3. Впервые реализована самоорганизация одинаковых по форме и размеру островков аморфного Si, основой которой являются конкурирующие взаимосвязанные процессы разогрева выступающих частей ростовой поверхности и фокусировка на них локальным электрическим полем ионов конденсируемого вещества.
4. Впервые получены пористые столбчатые структуры Al на основе циклических процессов, связанных с преобладающим влиянием эффекта Гиббса-Томсона или полевой селективности.

Практическое значение полученных результатов

Разработан оригинальный способ самоорганизации критически малых стационарных пересыщений для слаболетучих веществ, в отличие от существующих технологий, позволяет реализовать околоравновесные условия

конденсации, при которых осуществляется поэтапная застройка ростовой поверхности в виде разнообразных трехмерных структурно-морфологических фрагментов, что может быть использовано для создания широкого спектра различных активных элементов в устройствах микро- и нанoeлектроники, в сенсорах, при катализе и т.д. Показано, что увеличить стационарность околоравновесной конденсации можно за счет использования фазоимпульсного управления выходным напряжением источника питания, а также повышения давления рабочего газа. Такой подход к управлению технологическим процессом улучшает его воспроизводимость. Показано, что управляющим параметром могут быть флуктуации напряженности электрического поля над ростовой поверхностью, которые определяют фокусирование осаждаемых ионных потоков и циклические процессы, которые заключаются в доминировании структурной или полевой селективности; на основе подобных процессов можно создавать статистически однородные мезопористые системы, которые являются прекурсором для дальнейшей самосборки наносистем. Приведенная технология позволяет получать вискеры Ni, которые могут быть использованы в качестве кантилеверов. Разработанные математические модели объясняют механизмы самосборки различных структурно-морфологических состояний конденсатов Al, Ni, Ti, Si и позволяют прогнозировать их морфологию в виде той или иной архитектурной формы.

Прикладное значение полученных результатов заключается в возможности дальнейшего развития представлений о механизмах структурообразования пленочных систем в условиях околоравновесной конденсации.

Личный вклад соискателя. Автор самостоятельно выполнил обзор и анализ литературных источников. Также ним разработаны, изготовлены и смонтированы новые конструкции распылительных систем и источники питания; поставлены и выполнены все эксперименты по изучению закономерностей структурообразования слоев Al, Ni, Ti и Si при осаждении в условиях околоравновесной конденсации. Автором самостоятельно выполнено

математическое моделирование, определяющее закономерности изменения спектра энергий распыленных частиц в зависимости от давления рабочего газа. Автором написаны такие разделы статей: введение, раздел 2 и часть раздела 3 [1], части разделов 2 и 3 [2], части статей [3, 5], части разделов 2, 3 [4], части разделов 1, 3, 4 и раздел 2 [6], часть раздела 4 статьи [7]; получены экспериментальные результаты [1-12], написаны работы [9, 10,12], описаны изобретения [13] и [14]. Вместе с научным руководителем д. т. н., доцентом, профессором кафедры нанoeлектроники Перекрестовым В. И. сформулированы задачи и цель исследований, проводились обсуждения экспериментальных результатов, создано и запатентовано устройство для нанесения высокопористых покрытий из металлов и слаболетучих веществ, запатентовано устройство для нанесения покрытий в вакууме. Также совместно с руководителем и к. ф.-м. н., доцентом кафедры нанoeлектроники Косминской Ю.А. разработана математическая модель, описывающая влияние параметров технологического процесса на механизм самосборки в условиях околоравновесной конденсации. Автором самостоятельно проведены исследования полученных конденсатов на растровом и просвечивающем электронных микроскопах. Особая благодарность за обсуждение результатов высказывается д. ф.-м. н., профессору, заведующему кафедры нанoeлектроники Олемскому А. И., за помощь в проведении рентгенографических исследований и обсуждение результатов – к. ф.-м. н., доценту Кшнякину В. С. (Сумский государственный педагогический университет им. А. С. Макаренко), при проведении электронно-микроскопических исследований – вед. спец. Степаненку А. А. (кафедра прикладной физики, СумГУ).

Апробация результатов диссертации. Основные научные и практические результаты работы докладывались и представлялись на таких конференциях: III Международной научно-технической конференции "Сенсорная электроника и микросистемные технологии" (Одесса, Украина, 2008); Международной конференции Наноструктурные системы: "Технология-структура-свойства-применение (НСС-2008)" (Ужгород, Украина, 2008); XII

Международной конференции "Физика и технология тонких пленок и наносистем" (Ивано-Франковск, Украина, 2009); III Международной научной конференции «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур» (Харьков, Украина, 2009); Международной конференции студентов и молодых ученых по теоретической и экспериментальной физике «Эврика-2010» (Львов, Украина, 2010); II Международной научной конференции «Наноструктурные материалы – 2010: Беларусь-Россия-Украина (Нано-2010)» (Киев, Украина, 2010); Международной конференции студентов и молодых ученых по теоретической и экспериментальной физике «Эврика-2011» (Львов, Украина, 2011); XIII Международной конференции "Физика и технология тонких пленок и наносистем" (Ивано-Франковск, Украина, 2011); Научно-технической конференции преподавателей, сотрудников, аспирантов и студентов факультета электроники и информационных технологий (Сумы, Украина, 2009-2010), Научно-технической конференции "Физика, электроника, электротехника" (Сумы, Украина, 2011).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 23 печатных работах, 14 из которых приведены в автореферате. Среди них 3 статьи в специализированных изданиях, которые выдаются в Украине, 4 статьи – в ведущих зарубежных научных журналах, 5 тезисов докладов и 2 патента Украины.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 разделов, выводов, примечаний, списка использованной литературы из 189 наименований, двух приложений на 2 страницах. Полный объем диссертации составляет 142 страницы, из них 110 страниц основного текста. Работа содержит 35 рисунков, из них 1 на отдельном листе, 2 таблицы.

РАЗДЕЛ 1

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ

1.1 Конденсация вещества в условиях близости к термодинамическому равновесию

Нанотехнологи раскрывают широкие возможности в области создания новых материалов [4 - 6], что в первую очередь связано с успехами управляемого синтеза микро- и наносистем металлов, полупроводников и диэлектриков [7 - 11], разного рода наноструктур [12 - 16], супрамолекулярных органических и неорганических полимеров и т.д. [17, 18].

Исследованию управляемого синтеза низкоразмерных систем посвящены работы [4, 7, 9, 10, 19 -23, 31, 43], авторами которых показано, что применение существующих технологий получения наноструктурированных материалов открывает широкие возможности для развития нанотехнологий [4, 18, 24, 25]. Достаточно простые методы получения микро- и нанообъектов, позволяющие синтезировать различные архитектурные формы конденсатов металлов, диэлектриков, а также полупроводниковых соединений изложены в [7, 9, 10, 26 -29].

Процессы, происходящие при получении нуль-, одно-, дву- и трехмерных структур вызывают особый практический интерес. Для получения наносистем с заданными физическими свойствами, структурой и фазовым составом разработан целый ряд методов [5, 30 - 34], нашедших свою область применения [31, 35 - 37]. Процесс поатомной сборки вещества является основой технологий получения низкоразмерных систем [38]. Возможность управления структурой конденсата на любом этапе технологического процесса позволяет изменять структуру слоев в широких пределах: от монокристаллической до аморфной, от сплошной до сверхпористой, от абсолютно лишенной примесей до необходимого уровня легирования.

В основу современных представлений о получении микро- и наноструктур положено протекание процессов зарождения и рост конденсата вблизи фазового равновесия [39]. В определенный момент времени установившаяся в однокомпонентной системе близость к равновесию определяется выражением для химических потенциалов двух фаз α и β [39 - 41]:

$$\mu_{\alpha}(P_{\alpha}, T) = \mu_{\beta}(P_{\alpha}, T),$$

где T – температура фаз;

P_{α} и P_{β} – давления в соответствующих фазах.

Разность химических потенциалов $\Delta\mu = \mu_{\alpha}(P_{\alpha}, T) - \mu_{\beta}(P_{\beta}, T)$, является мерой движущей силы для фазового превращения. Малое значение величины $|\Delta\mu|$ и изменение знака разности потенциалов означает что, происходящие процессы могут протекать как в прямом, так и в обратном направлениях. Следовательно, конденсация вещества в таких условиях представляет собой непрерывные во времени переходы из одной фазы в другую. Таким образом, создавая равновесные условия, можно повысить вероятность конденсации вещества в местах наиболее выгодных, с энергетической точки зрения, что определяет пространственно распределенную селективность застройки ростовой поверхности.

Структурообразование конденсата предопределяется начальным этапом формирования ростовой поверхности [32, 42 - 47]. Для полного управления технологическим процессом, помимо создания стационарных равновесных условий конденсации, необходимо понять физические процессы, происходящие на каждом этапе самосборки.

Авторами работы [48] показано, что поатомная конденсация вещества возможно только в случае протекания процесса конденсации в окрестности термодинамического равновесия и его высокой стационарности, обеспечиваемой внутренней отрицательной обратной связью. Независимо от того, обеспечивается ли стационарность технологического процесса и

околоравновесность конденсации внешней системой управления или самой распылительной системой [48], конечный результат самосборки может быть одинаков [43, 49]. Поэтому во многих случаях для решения одной той же задачи можно использовать различные технологические подходы [30, 31, 33].

Основные методы самосборки наносистем достаточно хорошо изучены и описаны во многих литературных источниках [30 - 33]. К ним относятся: молекулярно-лучевая эпитаксия [50], химическое осаждение из газовой фазы [51], жидкофазная эпитаксия [52, 53], электролитическое осаждение [54 - 56]. Наиболее перспективный метод самосборки низкоразмерных систем базируется на самоорганизации критически малых пересыщений, которая присуща живым организмам, поскольку в таком случае исключается необходимость жесткого контроля множеством параметров.

Таким образом, изучение процессов, происходящих при управляемом синтезе микро- и наноструктур в окрестности термодинамического равновесия, является ключевой задачей при решении ряда научных и прикладных проблем.

1.2 Физические методы создания околоравновесных условий конденсации

Классическим методом получения структурносовершенных слоев, а также статистически однородных наноструктур, является молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) или эпитаксия из газовой фазы. МЛЭ применяется на протяжении многих лет и на сегодняшний день широко используется при производстве широко востребованных полупроводниковых и металлических низкоразмерных систем. Основные принципы МЛЭ и физические процессы, происходящие при формировании конденсатов, описаны в работах [50, 57 - 59].

МЛЭ используется для формирования эпитаксиальных слоев на монокристаллических подложках [43, 60 - 63], что является результатом поэтапного встраивания поступающих на ростовую поверхность атомов из атомарного потока вещества, сформированного эффузионными или электронными

испарителями [50]. Эпитаксиальный рост тонких пленок зависит от параметров решетки подложки и осаждаемого вещества, температуры ростовой поверхности и интенсивности осаждаемого потока, вакуумных условий конденсации и других факторов. Оптимизация параметров процесса осаждения, в конечном счете, определяет ориентированный послойный рост конденсата.

Ключевую роль в формировании монослоев при использовании МЛЭ играет такое физическое явление как диффузия адатомов по ростовой поверхности. Авторами работ [64 - 66] показано, что селективное встраивание конденсируемых адатомов в ростовую поверхность является результатом высокой их подвижности по поверхности подложки, которое обеспечивается конденсацией достаточно слабых потоков вещества при относительно высоких ($\sim 800 - 1000$ К) температурах подложки. В результате выполнения последних условий, поступивший на ростовую поверхность адатом может адсорбироваться на ней, либо с большой вероятностью перейти обратно в газообразное состояние, что является признаком слабых пересыщений [64].

Обычно поступившие на ростовую поверхность атомы обладают достаточной для диффузионного движения энергией. Время жизни осажденного атома или молекулы определяется средним временем пребывания атома на ростовой поверхности τ , которое определяется по закону Аррениуса [59]:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_D}{k_B T_s}\right), \quad (1.1)$$

где $\tau_0 \approx 10^{-12} - 10^{-14}$ с – минимальное время релаксации;

k_B – постоянная Больцмана;

E_D – энергия десорбции;

T_s – температура подложки.

Управляя потоком поступающих на ростовую поверхность атомов, и температурой подложки, можно контролировать количество атомов, которые в

единицу времени будут «встроены» в ростовую поверхность [59]. Следовательно, исходя из уравнения (1.1), изменяя температуру подложки можно управлять процессом десорбции адатомов и скоростью роста конденсата, которая обычно не превышает 1 \AA в секунду [50].

Адамом, находящийся на ростовой поверхности и обладающий избыточной кинетической энергией, диффундирует по поверхности кристалла до тех пор, пока не будет «встроен» в наиболее выгодную, с энергетической точки зрения, позицию [50, 59]. Длина диффузионного движения атома может быть значительной и зависит от температуры ростовой поверхности и энергии десорбции.

С микроскопической точки зрения дискретные позиции атомов на поверхности роста строго определяются кристаллической фазой. Для того чтобы атом осуществил диффузионный прыжок ему необходимо преодолеть энергию связи с ближайшими атомами кристаллической решетки. Избыточная энергия E_0 , необходимая для диффузионного движения адатома, расходуется на преодоление образованных потенциальных связей атома с кристаллической решеткой. Особый интерес представляет движение атомов на краю островка, следствием которого является минимизация свободной энергии при максимально плотной упаковке атомов. Для того чтобы произошло диффузионное смещение вблизи границы островка, их энергия должна быть достаточной для преодоления потенциального барьера (рис. 1.1) [59, 67, 68].

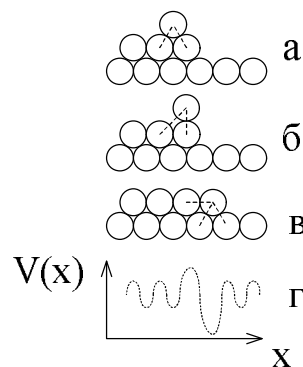


Рис. 1.1. Движение адатома на краю островка (а - в) и соответствующее изменение его потенциальной энергии $V(x)$ (г) для случая (в)

Величина диффузионного барьера зависит от ориентации подложки и природы конденсируемого вещества. Среднее количество диффузионных прыжков N_{jp} адатома в единицу времени имеет экспоненциальную зависимость и определяется по закону Аррениуса соотношением [59]:

$$N_{jp} = \omega_D \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T_s}\right), \quad (1.2)$$

где ω_D – частота Дебая.

Согласно уравнению (1.2) подвижность атомов на ростовой поверхности очень чувствительна к температуре подложки. Адатомы могут испытывать диффузионное движение по ростовой поверхности до тех пор, пока они не образуют достаточно прочную химическую связь с атомами островка. После этого вероятность диффузии атома скачкообразно уменьшается, а вероятность разрыва образованной химической связи описывается уравнением [59]:

$$P_{df} \sim \exp\left(-\frac{E_p + E_{br}}{k_B T_s}\right),$$

где E_p – потенциальная энергия, которую должен преодолеть атом для начала диффузионного движения;

E_{br} – энергия, необходимая для разрыва уже сформированных связей.

При низких температурах подложки вероятность того, что атом покинет свое местоположение в конденсате, практически равна нулю. Следовательно, такой процесс необратим. При повышенных же температурах конденсации для разрыва химических связей требуется меньшая энергия, что используется для приближения системы к термодинамическому равновесию в физических методах получения конденсатов [59].

На диффузионное движение атомов оказывает влияние анизотропия поверхности, вследствие чего энергия, необходимая для преодоления потенциального барьера, может отличаться на несколько порядков. Однако, большинство моделей формирования конденсата, не учитывает влияние анизотропии [59].

Обобщая все физические явления, которые имеют место при использовании МЛЭ, необходимо отметить, что преобладание того или иного механизма роста зависит не только от температуры и интенсивности осаждаемого потока, но и от физического взаимодействия между подложкой и конденсатом [69]. Бауером установлено, что начальная фаза формирования пленки определяется поверхностной и межфазной граничной энергиями, которые определяют «классические» модели роста Франка-Ван дер Мерве, Фольмера-Вебера и Странски-Крастанова. При этом свободная межфазная энергия описывается уравнением Дупре [42, 70]:

$$\sigma^* = \sigma_f + \sigma_s - \sigma_{f-s},$$

где σ_f и σ_s – удельная свободная поверхностная энергия пленки и подложки, соответственно;

σ_{f-s} – удельная свободная энергия на границе пленка-подложка.

Послойный рост конденсата [42, 59, 71, 72] наблюдается в случае, когда взаимодействие между подложкой и конденсируемыми атомами значительно сильнее, чем между атомами в узлах кристаллической фазы, т.е. при $\sigma_{f-s} > 2\sigma_f$. Для такого механизма роста характерно образование нового слоя на ранее уже сформированном. Шероховатость поверхности в этом случае минимальна. Подобный механизм роста соответствует механизму Франка-Ван дер Мерве и используется для автоэпитаксиального выращивания монокристаллических слоев при жестком контроле технологических параметров [75, 73].

В случае, когда свободная энергия пленки и промежуточного слоя пленка-подложка превышает свободную энергию подложки, т.е. при $\sigma_{f-s} < 2\sigma_f$, послойный рост сменяется островковым механизмом Фольмера-Вебера [44].

Формирование островковых структур является результатом низкой подвижности атомов, поступающих из осаждаемых потоков. Для преодоления нуклеационного барьера требуются меньшие энергии, что приводит к формированию зародышей на поверхности подложки и вторичному зародышеобразованию на уже сформированных структурах [9]. Дальнейшее наращивание конденсата может привести к сращиванию островков и формированию конденсатов с развитой внутренней поверхностью.

Помимо послыного и островкового механизмов роста может наблюдаться рост конденсата по механизму Крастанова-Странского [72, 74], при котором формирование конденсата может быть вызвано не только удалением системы от равновесия, но и следствием уменьшения напряженного состояния пленки, что имеет место при значительном несоответствии параметров решетки конденсата и подложки. Этот механизм роста характерен для слоболетучих веществ, в частности металлов [75, 76].

Физические методы приближения к термодинамическому равновесию основаны на жестком управлении пересыщением пара (далее - пересыщение) ξ , которое определяется по формуле:

$$\xi = \frac{n_a - n_e}{n_e}, \quad (1.3)$$

где n_a – текущая концентрация конденсируемых атомов над ростовой поверхностью.

Равновесная концентрация n_e вещества непосредственно над ростовой поверхностью может быть рассчитана по формуле:

$$n_e = \frac{\beta}{kT_c} \exp\left(-\frac{E_D}{kT_c}\right),$$

где $\beta = \exp(kT_c + l/T_c + m)$ [77];

k , l и m – коэффициенты аппроксимации экспериментальных данных;

T_c – температура ростовой поверхности.

Использование МЛЭ позволяет реализовать конденсацию в условиях близости к термодинамическому равновесию за счет жесткого управления кинетикой процесса конденсации путем изменения интенсивности осаждаемого потока и температуры подложки, тем самым приближая разность химических потенциалов газовой и твердой фаз $\Delta\mu$ к нулю:

$$\Delta\mu = (\Omega_v - \Omega_c)\Delta P + (s_v - s_c)\Delta T, \quad (1.4)$$

где Ω_v , Ω_c – удельные объемы, приходящиеся на одну частицу в паре и конденсате;

s_v и s_c – энтропии пара и конденсата соответственно;

ΔT и ΔP – отклонения от равновесных значений температуры ростовой поверхности T_c и давления молекулярного потока P_m .

Согласно (1.4) изменение давления пара и температуры ростовой поверхности относительно равновесного значения могут привести к срыву эпитаксиального роста [72]. Реализация стационарного процесса конденсации при МЛЭ достигается применением методов непосредственного (*in situ*) контроля технологическим процессом при помощи отражательной дифракции быстрых (RHEED) и медленных (LEED) электронов [50, 57, 58, 59], электронной оже-спектрометрии, вторично-ионной масс-спектрометрии, рентгеновской фотоэлектрической спектроскопии [50, 58] и других методов неразрушающего контроля и соответствующих систем управления технологическими параметрами. Наиболее широко молекулярно пучковая эпитаксия используется для получения полупроводниковых микроструктур [61, 78 - 85], для которых давление насыщенных паров является достаточно высоким при низких температурах. Получение эпитаксиальных слоев, например, кремния или его соединений, затруднено в связи с его низкой летучестью [86]. Использование электронно-лучевых испарителей накладывает ряд ограничений и уменьшает

универсальность метода. Несмотря на применение высокотехнологичного оборудования при осаждении тугоплавких веществ не обеспечивает необходимую точность контроля технологических параметров, наименьшая погрешность при контроле составляет $\pm 10\%$ (для кремния и германия) [50].

В работах [8, 9, 87] показано, что близкие к равновесным условия конденсации можно обеспечить при осаждении предельно слабых стационарных паровых потоков и дополнительном облучения ростовой поверхности заряженными частицами. Воздействие на поверхность конденсата вторичными электронами и положительно заряженными ионами вызывает реиспарение атомов, что, в свою очередь, позволяет приблизить систему пар – конденсат к равновесию и обеспечить необходимую стационарность процесса конденсации [88].

Таким образом, физические методы получения околоравновесных условий основываются на изменении таких параметров как температура и интенсивность осаждаемого потока, что даже при использовании сложного оборудования не может обеспечить высокую стационарность процесса осаждения, следовательно, и необходимое управление процессом самосборки низкоразмерных систем.

1.3 Конденсация вещества на границе раздела химически активная среда – ростовая поверхность

В разделе 1.2 описано создание равновесных условий физическим методом, что не исключает использование химических процессов для приближения системы к околоравновесным условиям конденсации. Получение низкоразмерных металлических систем, полупроводниковых и композитных покрытий, микро- и наноструктур с применением химических методов описано в работах [51, 89 - 99]. Однако, ввиду сложности кинетики протекания и сильной ее зависимости от технологических параметров, не представляется возможным исследовать начальные этапы формирования конденсата для многих веществ.

Химические способы не накладывают ограничений на выбор материала, что позволяет использовать широкий спектр соединений, а также произвольную форму подложек [90].

Широко распространено химическое осаждение из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition – CVD), позволяющее производить нанесение различных по элементному составу конденсатов и обеспечить высокие скорости осаждения [89, 90]. Как известно, для активации процесса разложения реагентов используются повышенные температуры (TACVD) [100], воздействие плазмой (PECVD) [101], облучение ростовой поверхности фотонами (PACVD); процесс осаждения может выполняться при различных давлениях: атмосферном [102], в низком (0.01-1.33кПа) (LPCVD) [103] и высоком вакууме (меньше чем 0.01кПа) (UHCVD) [104]; также используется разложение металлорганических соединений (MOCVD) [105].

Реагенты, являясь летучими веществами, разлагаются под действием внешних возмущений вблизи ростовой поверхности или объеме камеры. Осаждаемые атомы, помимо формирования покрытия, могут участвовать в реакции с другими веществами, образуя побочные продукты реакции (оксиды, нитриды и др.), которые удаляются из реакционной зоны [19]. Свидетельством протекания реакции осаждения вблизи термодинамического равновесия являются конкурирующие процессы адсорбции и десорбции осаждаемых атомов на ростовой поверхности. Десорбировавшиеся атомы возвращаются в газовую смесь и, совместно с побочными продуктами реакции, выводятся из камеры. Поток вещества, воздействующий на ростовую поверхность, оказывает непосредственно влияние на коэффициент осаждения [41, 88]:

$$K_{CVD} \approx D \frac{P_{inp} - P_{if}}{RT_s \delta},$$

где D – коэффициент диффузии;

P_{inp} – давление газа на входе в камеру;

p_{if} – давление газа над ростовой поверхностью;

R – универсальная газовая постоянная;

δ – толщина приграничного слоя.

Селективное зарождение конденсата на активных центрах ростовой поверхности наблюдается только при повышенных температурах осаждения. Достижение системой химически активной среда – конденсат равновесного состояния возможно при воздействии на ростовую поверхность высокоэнергетичными частицами или электромагнитным излучением [106, 107].

В окрестности равновесия осаждаемый и испаряемый потоки соизмеримы, а коэффициенты десорбции k_d и адсорбции k_{ad} атомов зависят от температуры ростовой поверхности и определяются уравнениями [88]:

$$k_d = v_d \exp\left(\frac{E_{ad}}{k_B T_s}\right)$$

$$k_{ad} = \frac{k_d}{P} \frac{N_1}{N_p - N_1},$$

где v_d – частота десорбции;

P – давление в камере;

E_{ad} – энергия адсорбции;

N_p – количество возможных позиций атомов на единице ростовой поверхности;

N_1 – количество атомов, которые закрепились на ростовой поверхности.

Суммарный коэффициент осаждения, учитывающий адсорбированный и десорбированный потоки при разложении приповерхностного слоя, имеет вид [88]:

$$K_d = \frac{k_{rxn} KP \exp\left(\frac{E_{ad} - E_{rxn}}{k_B T_s}\right)}{1 + KP \exp\left(\frac{E_{ad}}{k_B T_s}\right)}, \quad (1.5)$$

где k_{rxn} – коэффициент разложения;

E_{rxn} – энергия разложения;

$K = k_{ad} / k_d$ – коэффициент пропорциональности между коэффициентом адсорбции и десорбции.

При низком заполнении поверхности атомами коэффициент осаждения (уравнение (1.5)) определяется выражением [88]:

$$K_d = k_{rxn} KP \exp\left(\frac{E_{ad} - E_{rxn}}{k_B T_s}\right).$$

При разложении металорганических соединений (МОС) сильное влияние на формирование конденсата оказывают свойства исходных МОС, т.к. входящий в его состав металл, непосредственно влияет на конечный продукт реакции. Подобно МЛЭ, процесс осаждения при разложении металлоганических соединений, протекает в условиях непосредственной близости к термодинамическому равновесию [108]. Упорядочение атомов вокруг адатома металла зависит от его энергетических и пространственных характеристик. В зависимости от степени приближения к равновесию структура конденсата может изменяться от кристаллической до аморфной [109].

Коэффициент осаждения при МОСVD имеет более сложную зависимость, определяемую составом реагентов:

$$K_{MOСVD} = \frac{k_{rxn} K_1 K_2 p_1 p_2}{(1 + K_1 p_1 + K_2 p_2)^2},$$

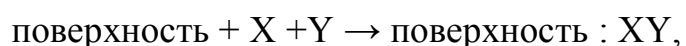
где p_1 и p_2 – парциальные давления газов-компонентов;

K_1 и K_2 – соответствующие константы.

Также эта реакция известна как реакция Ленгмюра-Хиншельвуда [89].

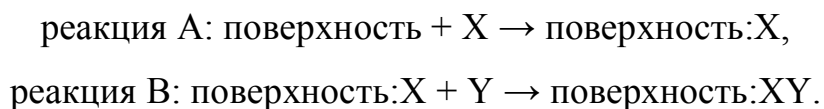
Процессы, протекающие при газофазных реакциях, представляют собой целую цепочку превращений реагентов и могут быть описаны исходя из условий термодинамического равновесия. В целом кинетика процесса роста конденсата определяется путем экспериментального измерения коэффициентов осаждения и согласования с возможными ограничивающими факторами (энергии активации и адсорбции) [99].

Атомарное осаждение слоев (ALD), являясь разновидностью CVD метода, позволяет получать разнообразные соединения химических элементов [110]. В отличие от химического осаждения из газовой фазы ALD основано на «самоограничивающей» поверхностной адсорбции реагентов (хемосорбции), чем достигается контроль толщины пленок. Уравнение реакции при CVD методе описывается уравнением [99]:



где X, Y – реагенты, поступающие в реакционную камеру в газообразном виде и взаимодействующие с нагретой поверхностью.

Послойное осаждение представляет собой двухступенчатый CVD процесс, состоящий из двух реакций A и B, составляющих единое целое [99]:



Чередованием полуреакций получают слои вещества толщиной в несколько атомарных слоев [99, 111]. Длительность процесса осаждения составляет от долей секунды до нескольких минут и определяется геометрией образца и его свойствами. Меньшая температура протекания реакций, по сравнению с CVD процессом, позволяет исследовать во времени процесс зарождения монослоя тонкой пленки и любой этап ее роста.

Ограничивающими факторами для широкого практического применения послойного наращивания конденсата являются низкая скорость осаждения, отсутствие избирательности при продолжительной конденсации и значительное отличие кинетики протекания процесса на этапе зарождения и роста конденсата. Необходимо отметить, что давление газов-реагентов ограничено поверхностью протекания реакций, а, следовательно, и веществами, которые применяются. Условием достижения насыщения поверхностного слоя и выборочной адсорбции является летучесть и термическая стабильность реагентов к превращениям в газовой фазе [99].

Для создания атомарных и молекулярных слоев используется электролитическое осаждение [25, 114]. Протекание процессов в прилегающих к электродам областях представляет собой многоступенчатый процесс, состоящий из прямых и обратных химических реакций, результатом которых является переход вещества из поверхностного слоя в раствор, чем возможно обеспечить конденсацию слабых потоков вещества [25].

Альтернативой газофазного метода получения полупроводниковых соединений является электрохимический атомарно послойный рост (EC-ALE) [25]. Кинетика роста конденсата сильно зависит от самоограничивающих реакций, протекающих на ростовой поверхности, результатом которых является отсутствие конденсации вещества при значениях потенциала ниже критического, из чего следует, что процесс осаждения сильно зависит от стабильности технологических параметров (источника питания).

Исследования Колба [25] в области электроосаждения основаны на предположении о том, что величина напряжения смещения связана с различной работой выхода электронов, следовательно, осаждение второго материала на первый происходит при потенциале, ниже потенциала осаждения первого материала на подложку из такого же материала.

Близость к равновесию при низкой температуре ростовой поверхности достигается за счет управления активностью электронов на границе раздела осаждаемый раствор – конденсат [25]. Ограничение коэффициента поверхност-

ной диффузии температурой может быть снято за счет сольватационного эффекта, т.е. электростатического взаимодействия молекул осаждаемого вещества с молекулами растворителя.

Обеспечение малых коэффициентов осаждения и высокого значения обменного тока позволяет получать эпитаксиальные слои [25]. Атомы осаждаемого вещества, двигаясь в прилегающих к электродам областях, претерпевают диффузионное движение по ростовой поверхности за счет обменного тока и диффузии до тех пор, пока энергия связи не будет достаточно высока. Динамика осаждения конденсата в условиях близости к равновесию такова, что только незначительная часть атомов осаждается, остальное вещество находится в растворе. Исчезновение обменного тока и переход от эпитаксиального к трехмерному росту конденсата может быть вызван удалением от равновесия [25, 112].

Кинетика процесса электроосаждения описывается такими же уравнениями, как и осаждение из газовой фазы [113]. Процесс осаждения стехиометрических пленок зависит от коэффициента конденсации, поверхностной диффузии, обменного тока и структуры подложки. При конденсации композитов управление этими параметрами является недостаточным. Получение заданного стехиометрического состава можно обеспечить стационарностью коэффициентов массопереноса и скорости растворения компонентов. Авторами работ [25, 114] были получены полупроводниковые структуры II-VI групп при одновременном осаждении обоих элементов из одного раствора.

Согласно теории Винэ-Джонса и Эйринга постоянная скорости k_v электрохимической реакции определяется энергией активации ΔG , постоянной Планка h и Больцмана k_B из уравнения [112]:

$$k_v = \frac{k_B T_s}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT_s}\right).$$

Для выполнения условий близости к равновесию ток, протекающий на границе раздела электролит – конденсат в прямом и обратном направлении, должен иметь одинаковое значение [112]:

$$i_0 = \begin{cases} zA\vec{E}_{gs} \exp\left(\frac{\Delta\vec{G}}{RT_s}\right) \exp\left(-\frac{N_{dep}zF\Delta\phi_{eq}}{RT_s}\right) \\ zB\vec{E}_{gs} \exp\left(-\frac{\Delta\vec{G}}{RT_s}\right) \exp\left(\frac{(1-N_{dep})zF\Delta\phi_{eq}}{RT_s}\right) \end{cases},$$

где z – прошедший заряд;

A и B – константы;

E_{gs} – напряженность поля вблизи ростовой поверхности;

\vec{G} и \vec{G} - энергия активации прямой и обратной реакции соответственно;

N_{dep} – количество осажденных атомов;

F – постоянная Фарадея;

$\Delta\phi_{eq}$ – равновесное значение потенциала.

Скорость зародышеобразования на ростовой поверхности в случае использования электроосаждения определяется как [112]:

$$v_{nc} = k_B \exp\left(-\frac{bs_a \varepsilon^2}{ze k_B T_s \eta_U}\right),$$

где b – геометрический фактор, зависящий от формы зародыша;

s_a – площадь, занимаемая одним атомом;

ε – пороговая энергия;

η_U – напряжение выше некоторого критического значения;

e – заряд электрона.

Обратимость поверхностных реакций электрохимического осаждения, несмотря на быстроту их протекания, может быть использована как управляющий параметр [25].

В работах [115 - 118] при получении металлических конденсатов подтверждена зависимость морфологии поверхности покрытий от формы и величины питающего напряжения, значения тока в цепи, концентрации ионов компонентов и др.

Кинетика зарождения и роста металлических зародышей сходна с вакуумными методами осаждения включает в себя этапы нуклеации и роста конденсата. Модели роста, описывающие процесс электроосаждения [119, 120], для упрощения рассматривают конденсацию вещества на подложку из такого же материала. Показано, что управление процессом массопереноса можно соответственно управлять изменяя параметры электролиза [24, 117]. Экспериментальные данные по исследованию начального этапа структурообразования конденсатов, подтверждают факт формирования двухмерных зародышей на начальном этапе и дальнейший переход к послойному росту при их полном или частичном перекрытии [117]. Начало процесса нуклеации вызывается увеличением потенциала на электроде [115]. Стабильность осаждения и выполнение гальваностатических условий необходимы для уменьшения вероятности появления новых зародышей и формирования сплошных покрытий.

Электроосаждение нашло широкое применение при получении металлических покрытий сплавов [54 - 56], оксидов, полупроводниковых [51] и упорядоченных структур [116, 121, 122], материалов высокой пористости [114, 117, 123, 124] и др. [25, 118].

Для получения монокристаллических слоев полупроводников (кремний, германий) и композитов элементов II-VI, III-V и IV-VI групп, магнитных покрытий, сверхпроводников, материалов микроэлектроники на гладких, структурированных либо монокристаллических подложках используется осаждение из пересыщенных растворов (жидкофазная эпитаксия) [52, 125].

Метод жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) позволяет получить высокие скорости осаждения (до 0,1-1мкм/мин), а также не ограничивает спектр используемых материалов, слои обладают высокой структурной совершенностью, что определяется избирательным расщеплением нежелательных загрязнений подложки [52].

Протекание реакции в условиях, близких к равновесным и/или благоприятным химическим потенциалом кристаллических компонентов в жидкой фазе позволяет снизить плотность дефектов в слоях при наложении внешних полей [125]. Осуществление селективного наращивания конденсата и получение кристаллов заданной формы, в частности ограниченных, делает эту технологию привлекательной для изготовления различных твердотельных приборов [52, 125].

Необходимо отметить, что кинетика ЖФЭ более чувствительна к флуктуациям технологических параметров процесса и влиянию непредвиденных факторов, что может привести к срыву эпитаксиального роста и формированию поверхности с большим количеством дефектов. Например, для выращивания эпитаксиальных слоев InGaAsSb необходим контроль температуры с точностью не хуже 1°C [52].

При ЖФЭ массоперенос в приграничном слое толщиной δ , в условиях заданного пересыщения, самоограничивает скорость роста конденсата и описывается уравнением Нернста [52]:

$$v_{gr} = \frac{D(n_a - n_e)}{\delta\rho},$$

где ρ – плотность кристалла.

При математическом анализе диффузионных процессов, протекающих на границе раздела жидкой фазы и конденсата, Б. Тайлер, Дж. Рутер и К. Джексон пришли к выводу, что в условиях стационарного роста или росте при динамическом равновесии, система координат, с которой связывают рост конденсата,

постоянно претерпевает смещение. Система уравнений, описывающая эволюцию границы раздела и других параметров является нелинейной и может быть решена только численными методами [125].

В основу жидкофазной эпитаксии положено использование зависимости растворимости вещества от термодинамических параметров системы растворитель – растворяемое вещество [52, 126]. Пересыщение в системе создается физическим (изменением температуры, химического состава раствора) либо химическим способом (добавление катализаторов), в зависимости от свойств исходных веществ, например, растворимости. Контролируемое выращивание конденсатов возможно только в метастабильной области, когда раствор устойчив к кристаллизации, а локальные флуктуации концентрации вещества не могут вызвать зародышеобразование на ростовой поверхности. Инициация зародышеобразования выполняется путем введения в систему активных центров образования новой фазы, в качестве которых могут выступать коллоидные частицы. Метод создания пересыщения в конечном счете не влияет на результат реакции, что в первую очередь, указывает на формирование новой фазы в условиях близости к равновесию.

Таким образом, использование химических методов, как и физических, базируется на приближении системы к термодинамическому равновесию. Кинетика протекания процесса осаждения на границе раздела химически активная среда – конденсат зависит от жесткого соблюдения таких параметров как концентрация вещества, температура, напряжение, ток, а также необходимо учесть флуктуационные эффекты, которые могут привести к срыву контролируемого процесса роста.

Использование распылительных систем, которые могут обеспечить околоравновесные условия конденсации позволяет получать не только монокристаллическое состояние вещества, но и реализовать спектр различных столбчатых и пористых пленочных структур в широком диапазоне скоростей осаждения [48, 127 - 129].

ВЫВОДЫ К РАЗДЕЛУ 1

Анализ литературных данных указывает на то, что образование низкоразмерных 3D систем возможно только в том случае, когда формирование новой фазы происходит в условиях, близких к равновесным. При этом получение эпитаксиальных и структурно совершенных слоев возможно только в случае обеспечения околоравновесных условий, реализация которых определяется спецификой технологического подхода. В свою очередь самосборка нано- и микро систем является результатом минимизации свободной энергии [17].

Все описанные выше методы позволяют создавать квазиравновесные стационарные условия конденсации только для ограниченного числа химических элементов в определенном температурном интервале. Например, молекулярно-лучевая эпитаксия не может обеспечить равновесные условия для слаболетучих веществ. Трудность управления большим количеством параметров в обычных системах неизбежно приводит к ее усложнению, а для контролируемого управления процессом и уменьшения влияния флуктуаций множества параметров необходимо использовать очень сложные системы, включающие в себя, системы сбора и обработки данных, обратную связь и исполнительные устройства. Значительные успехи по синтезу различных молекулярных соединений достигнуты в области химии, однако в этом случае необходимо учитывать безопасность технологического процесса.

Анализ литературных данных показал, что наиболее эффективным способом для управления процесса получения разнообразных структур является осаждение вещества в условиях стационарной околоравновесной конденсации, которые являются следствием процесса обеспечения критически малых стационарных пересыщений.

Таким образом, на современном этапе развития микро- и нано-электроники существует ряд проблем, решение которых сделало бы значительный вклад в их развитие. Для этого необходимо решить такие **основные задачи**:

1. Разработать, на базе существующих, накопительную ионно-плазменную распылительную систему, которая за счет внутренней обратной связи позволяла обеспечить околоравновесные стационарные условия конденсации для слаболетучих веществ, и тем самым производить самосборку трехмерных низкоразмерных систем.

2. Исследовать проявления структурной и полевой селективностей при конденсации металлов и полупроводников (Al, Ni, Ti и Si) вблизи фазового равновесия в системе плазма-конденсат.

3. На основании физических принципов работы накопительных ионно-плазменных систем разработать математическую модель, описывающую самоорганизацию околоравновесных условий стационарной конденсации.

4. Установить взаимосвязь между механизмами структурообразования конденсатов и такими технологическими параметрами, как давление рабочего газа P_{Ar} , мощность, подводимая к распылителю P_W .

РАЗДЕЛ 2

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Конструктивные особенности накопительных ионно-плазменных систем

На первом этапе выполнения экспериментальной части работы проведен анализ существующих ионно-плазменных распылительных систем [130 - 137], которые позволяют реализовать условия стационарной околоравновесной конденсации. Принципы их работы основаны на стабилизации несамостоятельного газового разряда магнетронным эффектом [138], который определяется наличием скрещенных электрических и магнитных полей, а также эффектом полого катода [139], позволяющий дополнительно создавать область высокоионизированной плазмы. Передача энергии от высокоэнергетичных частиц (электронов, положительно и отрицательно заряженных ионов, нейтральных атомов инертного газа и атомов конденсируемого вещества) конденсату в результате облучения его поверхности плазмой способствует снижению энергии десорбции атомов до некоторого эффективного значения. По сути такое снижение энергии десорбции искусственно повышает летучесть вещества, что является важной предпосылкой для реализации близких к равновесным условий конденсации.

Основываясь на предварительном анализе особенностей работы распылительных систем можно утверждать, что использование магнетронных распылителей, конструктивно объединенных с полым катодом, является эффективным методом для получения слоев слаболетучих веществ в условиях околоравновесной конденсации [138, 140].

Осаждение тонких пленок производилось в вакуумных установках ВСА-350 и ВУП-5М, укомплектованных стандартными магнетронными распылителями, а также разработанными и апробированными накопительными

ионно-плазменными системами (НИПС). Особая конструкция НИПС позволила реализовать условия близкие к термодинамическому равновесию, тем самым обеспечив самосборку широкого спектра низкоразмерных структур. Основу накопительных ионно-плазменных систем составляет планарный магнетрон на постоянном токе, совмещенный с полым катодом [130-135].

Для выбора оптимального варианта конструкции НИПС испытан ряд устройств, обладающих признаками самоорганизации околоравновесной стационарной конденсации. Анализ структуры и фазового состава полученных при этом конденсатов показал:

- Во-первых, корпус полого катода, в котором расположена подложка, должен быть изготовлен из такого же материала, что и распыляемая мишень. Это позволит избежать нежелательного загрязнения конденсата и улучшить технологичность процесса.
- Во-вторых, оптимальное соотношение геометрических размеров распылителя должно обеспечить создание высокионизированной плазмы непосредственно вблизи ростовой поверхности, что позволяет максимально приблизить систему плазма-конденсат к термодинамическому равновесию.

На рис. 2.1 схематически изображена конструкция разработанной накопительной ионно-плазменной системы, которая состоит из анода 1 и катодного узла 2. Охлаждаемые водой планарный магнетрон на постоянном токе в совокупности с полым катодом является основой катодного узла 2. Подложка 9 располагается на основании полого катода, которое, в случае необходимости, охлаждается водой. Как известно [139], внутри полого катода создается высококонцентрированная плазма в результате ионизации вещества и рабочего газа потоками электронов, которые движутся по спиральным траекториям. Поскольку подложка и конденсат, находятся под отрицательным потенциалом катода, происходит дополнительное облучение ростовой поверхности заряженными частицами плазмы. Атомы распыляемой мишени за счет диффузионных процессов накапливаются внутри полого катода. По мере движения распыленных атомов в прикатодной области и в полом катоде происходит многочислен-

ное их взаимодействие с частицами плазмы. При этом обмен энергиями между частицами плазмы, как показано в работе [141], усредняет энергию конденсирующихся атомов.

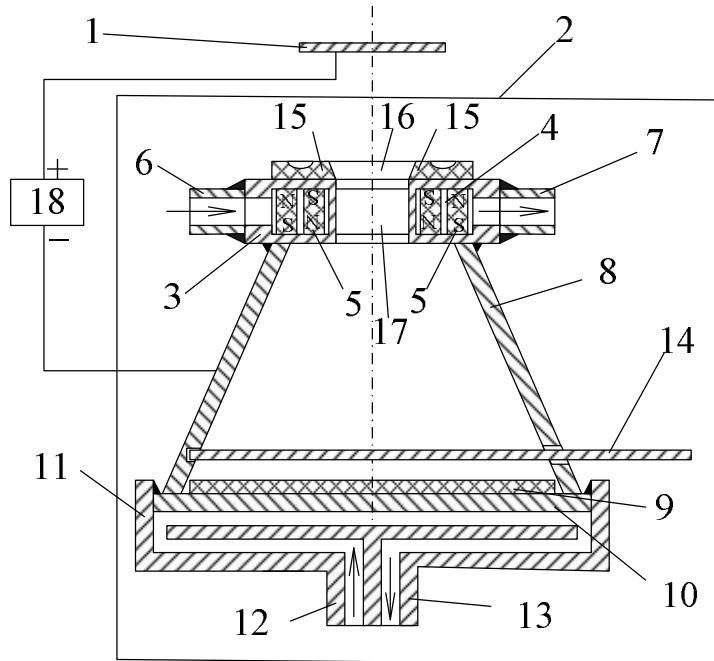


Рис. 2.1. Схематическое изображение накопительной ионно-плазменной системы: 1 – анод; 2 – катодный узел; 3 – корпус магнетрона; 4 – охлаждающая система магнетрона; 5 – магнитная система; 6, 7, 12, 13 – патрубки для подачи воды; 8 – корпус полого катода; 9 – подложка; 10 – охлаждающая система подложки; 11 – основание полого катода; 14 – заслонка; 15 – мишень; 16 – отверстие

в мишени; 17 – отверстие в магнетроне; 18 – высокостабильный источник питания

Особое внимание в работе уделено оптимизации давления рабочего газа (P_{Ar}), в качестве которого использовался очищенный аргон. При этом установлено, что при повышенных значениях P_{Ar} в камере наблюдается локализация низкотемпературной плазмы газового разряда в непосредственной близости от поверхности подложки. В этом случае интенсивная ионизация атомов в окрестности конденсата, находящегося под отрицательным потенциалом, способствует увеличению возврата реиспарившихся атомов обратно на ростовую поверхность, а также обеспечение более эффективного поступления вещества в объем полого катода посредством взаимной диффузии. Подобные физические процессы приводят к накоплению вещества вблизи ростовой поверхности.

Для обеспечения высокой стационарности процесса конденсации особое внимание уделялось стабильности подводимого тока. С этой целью для питания НИПС разработан высокостабильный источник постоянного тока с фазо-импульсным управлением выходным напряжением. Это в свою очередь позволило повысить стационарность процесса осаждения, что является одним из ключевых факторов для протекания воспроизводимых процессов самоорганизации микро- и наносистем.

Необходимо отметить, что при конденсации предельно слабых паровых потоков велика вероятность образования нежелательных химических соединений. Отчасти такое загрязнение конденсата удалось минимизировать путем предварительной очистки (тренировки) мишени непосредственно перед этапом осаждения конденсатов.

Таким образом, использование различных вариантов накопительных ионно-плазменных систем на основе магнетронных распылителей совмещенных с полым катодом и высокостабильных источников питания, с широким динамическим диапазоном мощностей, позволило обеспечить необходимую стационарность процесса осаждения конденсатов и условия для самоорганизации околоравновесной стационарной конденсации.

В свою очередь самоорганизация критически малых стационарных пересыщений обеспечивает минимизацию свободной энергии и, соответственно, самосборку микро- и наносистем.

2.2 Физические процессы, происходящие в системе низкотемпературная плазма – конденсат при повышенных давлениях рабочего газа

Изучение физических явлений, происходящих в прикатодной области газового разряда, и непосредственно на ростовой поверхности является ключевой задачей, решение которой позволяет понять физические процессы, происходящие при самосборке низкоразмерных систем.

К числу важных физических процессов следует отнести взаимодействие плазмы с поверхностью твердого тела. В нашем случае плазма находится в непосредственном контакте с ростовой поверхностью, потенциал которой соответствует потенциалу катода. Процессы на границе раздела низкотемпературная плазма-конденсат, несмотря на достаточное количество литературных данных [142-149], не позволяют создать полное представление о происходящих при этом физических явлениях. Наряду с этим понимание последних крайне важно при изучении процессов самоорганизации в системе плазма – конденсат. Рассмотрим некоторые из этих процессов.

В начальный момент работы накопительной системы (см. рис. 2.1) внутри объема полого катода находится плазма только инертного газа. В процессе работы распылительной системы атомы распыленного вещества посредством диффузионного движения перемещаются в полость полого катода до тех пор, пока концентрация вещества на входе в полый катод не сравняется с концентрацией внутри его. Начальный момент конденсации не сопровождается существенным уменьшением концентрации атомов в объеме полого катода, что связано с диффузией атомов вещества внутрь полого катода и с повторным испарением вещества с ростовой поверхности. При этом реиспарение вещества является результатом облучения ростовой поверхности заряженными частицами плазмы с относительно высокой энергией (порядка нескольких эВ).

Как известно, эффект полого катода заключается в том, что эмитированные с поверхности катода электроны в результате взаимодействия с электрическим полем образуют пучок перпендикулярный к поверхности катода. В свою очередь воздействие этих электронов на атомы рабочего газа и распыленного вещества обеспечивает высокую степень ионизации последних [139, 149-151]. В результате интенсивной ионизации вещества внутри объема полого катода происходит образование области отрицательного объемного заряда, который компенсирует положительный объемный заряд пространства прикатодного падения потенциала и способствует приближению границы плазмы к основанию полого катода, а, следовательно, и к поверхности

подложки. При этом, тормозящиеся во встречном электрическом поле ионы более эффективно ионизируют газ и увеличивают плотность плазмы, которая «прижимается» к основанию катода. Явление проникновения плазмы внутрь полого катода вызывает падение напряжения в прикатодном разрядном промежутке за счет осцилляции внутри катода значительного количества быстрых электронов. Непосредственное расположение области низкотемпературной плазмы вблизи ростовой поверхности способствуют дополнительному ее разогреву в результате облучения быстрыми частицами плазмы [139] и реиспарению атомов с поверхностного слоя. Как известно, эффект полого катода может сопровождаться существенным увеличением плотности тока по сравнению с токами разряда между двумя плоскими электродами [139, 150, 160]. Основываясь на этом факте можно предположить, что более высокие токи дополнительно стабилизируют газовый разряд, тем самым повышают стационарность процесса конденсации в целом. Комбинация планарного магнетрона на постоянном токе и полого катода в качестве основы для накопительной ионно-плазменной системы (рис. 2.1) обеспечила возможность получения тлеющего газового разряда в широком диапазоне давлений рабочего газа (0,5-30 Па) при относительно низком напряжении между электродами (не более 500 В) [139-150].

Экспериментальные данные, приведенные в работе [151], свидетельствуют об эффективности использования ионной бомбардировки в качестве альтернативы интенсификации реиспарения путем повышения температуры. Это положение подтверждается тем, что используемая в работе накопительная ионно-плазменная система [152] позволяет создать околоравновесные условия конденсации.

Известно, что эрозия поверхности катода при ионной бомбардировке характеризуется такой величиной, как коэффициент распыления Y , определяемый отношением количества распыленных атомов $N_{y\partial}$, к числу ионов $N_{над}$, воздействующих на мишень [138, 140]:

$$Y = \frac{N_{y\theta}}{N_{пад}}$$

Ионно-распыленные атомы мишени имеют широкое распределение по энергиям E_{sp} и направлены под разными углами выхода β_0 по отношению к поверхности мишени. При этом энергетические и угловые распределения распыленных атомов являются взаимозависимыми и определяются всеми известными технологическими параметрами [138, 140].

В энергетическом распределении распыленных атомов имеется максимум в области, лежащей между половинным и полным значениями энергии связи атомов на поверхности. Число частиц с большими энергиями убывает пропорционально $1/E_{sp}^2$. При распылении поликристаллических мишеней угловое распределение частиц представляет собой суперпозицию распределений от различно ориентированных поверхностных монокристаллов мишени. При нормальном падении облучаемых частиц угловые распределения в первом приближении определяются косинусоидальным законом [138, 140]. Также имеет место зависимость углов распределения от массы бомбардирующих ионов и их энергий [140].

Вылетающие с поверхности катода частицы – преимущественно нейтральные атомы в основном состоянии; ионы составляют не более 5% от эмитированных атомов. Некоторая доля частиц может распыляться в виде атомных кластеров [140].

Физическое описание процесса распыления поверхности является сложным, поскольку должно учитывать каскады атомных столкновений в приповерхностных слоях твердого тела, а также последующее взаимодействие частиц в объеме плазмы. При этом значительный интерес для работы представляют процессы, происходящие не в области распыления катода, а непосредственно на поверхности роста конденсата. Взаимодействие плазмы, состоящей из атомов рабочего газа и распыленного вещества, непосредственно с ростовой поверхностью недостаточно изучено. Особый интерес представляют явления

массопереноса в окрестности ростовой поверхности, оказывающие влияние на селективность закрепления адатомов.

Движение атомов в области плазма – твердое тело представляет собой совокупность процессов взаимодействия распыленных атомов с ионами плазмы. Кольцевое движение распыленных частиц лежит в основе механизма массопереноса вещества на границе раздела плазма – конденсат [142], а, следовательно, является ключевым элементом технологии избирательного роста структурных образований. Однако реализовать селективный рост конденсатов возможно в тех случаях, когда существует лишь достаточно ограниченный набор вариантов закрепления адатомов на ростовой поверхности с повышенными энергиями химических связей. Таким образом, зная энергетический спектр адатомов, как некоторую функцию от основных технологических параметров, можно в приближении прогнозировать итоговую структуру конденсата.

Распределение ионов по энергиям связано непосредственно с распределением потенциала в прикатодной области, начальным энергетическим спектром распыленных атомов и частиц плазмы. При этом необходимо отметить, что энергия вышедшего в плазму распыленного атома существенно превышает среднюю энергию атомов рабочего газа в плазме. Таким образом, в результате последовательных столкновений эмитированного атома с частицами плазмы происходит уменьшению его энергии и, в конечном счете, это способствует переходу к его изотропному движению. Отметим, что описанные процессы сильно зависят от физических свойств рабочего газа и распыленных атомов [142].

Поскольку используемые в работе ионно-плазменные системы основаны на планарном магнетроне, то наибольший интерес представляет массоперенос вещества в прикатодной области и области накопления вещества. В случае, когда энергия эмитированных с поверхности мишени быстрых атомов не превышает несколько десятков эВ, столкновения между атомами плазмы можно считать упругими, что используется при дальнейших расчетах.

2.3 Расчет распределения энергии распыленных атомов в зависимости от давления рабочего газа

Изложенные в этом разделе модельные представления относятся к вопросу расчета эволюции распределения по энергиям распыленных атомов при их взаимодействии с частицами плазмы, состоящей из атомов рабочего газа и распыленного вещества. Изучение данного вопроса является важным в связи с влиянием разброса энергия распыленных атомов на стационарность процесса конденсации.

При проведении экспериментов давление рабочего газа (аргона), очищенного по специальной методике [153], составляло 0.4-20 Па. В этом случае разреженность рабочего газа позволяет сделать предположение о том, что движение каждой молекулы, в том числе и распыленного вещества, можно считать относительно свободным, а взаимодействие с другими частицами газа (распыленного вещества) происходит при непосредственных столкновениях. Среднее расстояние между молекулами определяется на основании соотношения [154]:

$$\bar{r} \sim N_v^{-1/3},$$

где N_v – полное число частиц в единице объема.

Необходимо отметить, что среднее расстояние между молекулами \bar{r} составляет $\sim 10^{-6}$ - 10^{-7} м, т.е. значительно превышает радиус действия межмолекулярных сил $\sim 10^{-12}$ м.

Особый интерес представляет значение энергии распыленных частиц, достигающих ростовой поверхности, т.к. эта энергия определяет значение коэффициента термической аккомодации, а, в конечном итоге, и близость к термодинамическому равновесию. Наблюдаемая при этом селективность

встраивания атомов в конденсат приводит к формированию сложных структурно-морфологических состояний [127, 155].

В стационарном режиме технологического процесса, когда предполагается, что параметры системы неизменны во времени, статистическое описание газа осуществляется функцией распределения по энергиям $f(E)$. Поскольку речь идет о столкновении атомов, то ввиду неопределенности точного их взаимного расположения и энергии, результат также будет неопределенным. Следовательно, можно говорить лишь о вероятности того или иного исхода. С целью определения эволюции $f(E)$ для распыленных атомов при взаимодействии последних с атомами плазмы ниже рассмотрено систему, состоящую из атомов рабочего газа и распыленного вещества. При взаимодействии частиц плазмы между собой происходит полная либо частичная их термализация [140, 142]. Считая газ достаточно разреженным можно пренебречь двойными, тройными, четверными и т.д. столкновениями атомов и предположить, что имеет место лишь взаимодействие только двух атомов (либо молекул). Таким образом, взаимодействие между атомами происходит только тогда, когда они находятся очень близко друг к другу, т.е. практически сталкиваются.

Воспользуемся уравнением идеального газа

$$P_p = n_p k_B T_p, \quad (2.1)$$

где P_p – суммарное давление, создаваемое распыленными атомами и атомами рабочего газа;

n_p – концентрация частиц плазмы в единице объема;

T_p – температура плазмы.

Соотношение (2.1) может быть применено к плазме в случае ее достаточной разреженности. В качестве критерия перехода к идеальному газу может выступать выполнение неравенства

$$T_p \gg \frac{e^2}{r} \sim eN_v^{1/3}. \quad (2.2)$$

Условие (2.2) выражает собой малость средней энергии взаимодействия частиц по сравнению с их средней кинетической энергией.

Критерий перехода к идеальному газу также может выражаться через дебаевский радиус экранирования [154]:

$$r_D^2 \sim \frac{T_p}{4\pi e^2 n_p},$$

значение которого определяет величину ионного облака вокруг заряда. При давлении газа в камере 10 Па, температура низкотемпературной плазмы газового разряда составляет порядка 6000 К, дебаевский радиус экранирования принимает значение $\sim 2 \cdot 10^{-9}$ м. В этом случае, как следует из литературных данных, плазма может считаться электронейтральной [156, 157], что позволяет воспользоваться для ее описания законами идеального газа.

Среднее значение длины свободного пробега λ_{fp} для частиц плазмы определяется выражением [137]:

$$\lambda_{fp} = 1 / (\sqrt{2} n_p \sigma_r),$$

где σ_r – общее поперечное сечение, учитывающее сечения взаимодействий и обмен импульсами между сталкивающимися частицами, а также процессы возбуждения и ионизации.

Необходимо отметить, что эффективное сечение также является функцией от энергии взаимодействующих частиц. Так в работе [161] показано, что для средних энергий взаимодействующих частиц 2, 20 и 100 эВ, соответственно, σ_r принимает значения $60 \cdot 10^{-20}$, $45 \cdot 10^{-20}$ и $38 \cdot 10^{-20}$ м².

Учитывая соотношение (2.1) и значение σ_r для различных энергий взаимодействующих частиц нами проведен расчет зависимостей средних длин свободного пробега λ_{fp} от давления плазмы, состоящей из атомов аргона. Расчеты показали (см. рис. 2.2), что при давлениях рабочего газа в камере свыше 2.5 Па снижение длины свободного пробега существенно замедляется независимо от энергии частиц. На основании этого можно сделать вывод о существенном повышении стационарности процесса конденсации с увеличением P_{Ar} .

Для нашего случая можно предположить, что процесс стационарен и параметры системы не изменяются во времени. В этом случае применимо статистическое описание частиц плазмы функцией распределения по энергиям $f(E_{pl})$ [156], которая, по сути, является следствием классического

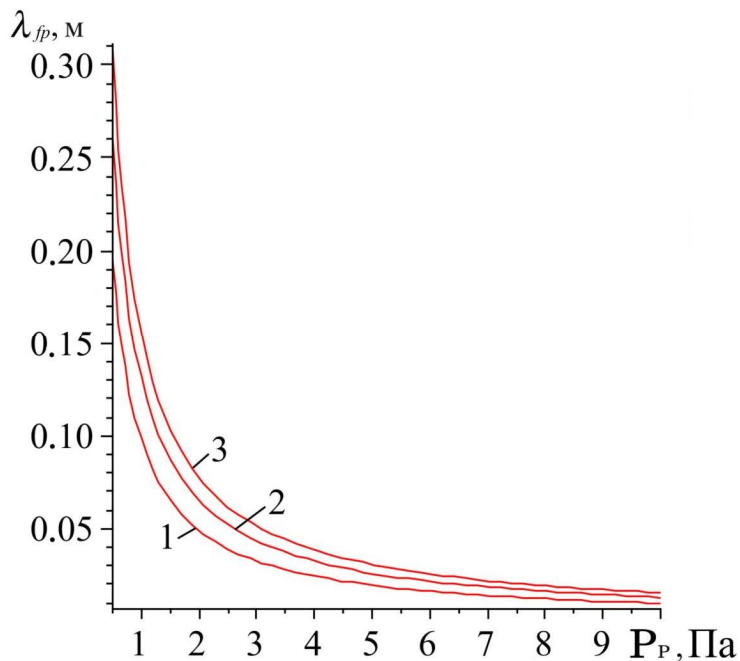


Рис. 2.2. Зависимость длины свободного пробега распыленных атомов в плазме Ar от давления рабочего газа при различных энергиях атомов:

1 – 2 эВ; 2 – 20 эВ; 3 – 100 эВ

распределения Максвелла по скоростям и может быть представлено в виде уравнения:

$$f(E_{pl}) = 4 \sqrt{\frac{2E_{pl}}{\pi}} \left(\frac{n_p}{2P_p} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{n_p E_{pl}}{P_p} \right), \quad (2.3)$$

где E_{pl} – энергия частицы плазмы.

Массоперенос в прикатодной области, т.е. в области непосредственного взаимодействия плазмы с конденсатом представляет собой достаточно сложный процесс [158, 159]. Известно [142], что распыленные атомы в области непосредственной близости к электроду двигаются направленно и с большими скоростями. В результате столкновений с атомами рабочего газа энергия распыленных атомов уменьшается до тепловой, а движение становится диффузионным [142]. При этом необходимо отметить, что часть атомов может быть возвращена на поверхность катода (ростовую поверхность) до момента, при котором атомы начнут двигаться изотропно. Это явление необходимо учитывать при расчете движения частиц [158].

Хорошо известно, что первичный спектр энергий распыленных атомов более широкий, чем спектр энергий частиц плазмы [160, 161]. При расчетах мы использовали условие, что первичные энергии распыленных атомов находятся в пределах 0 - 30 эВ. В первом приближении начальный энергетический спектр распыленных атомов описывается распределением Зигмунда-Томпсона [161]:

$$f(E_r) = 2E_{sub} \frac{E_r}{(E_r + E_{sub})^3}, \quad (2.4)$$

где E_r – кинетическая энергия распыленного атома;

E_{sub} – энергия сублимации материала мишени.

Необходимо подчеркнуть, что распределение (2.4) соответствует экспериментальным результатам [160, 161]. Критерием полной термализации или перехода атома в диффузионный режим движения является количество его столкновений N_0 с частицами плазмы, и может быть вычислено на основании соотношения [142]:

$$N_0 \geq \frac{8m_k}{m_a}, \quad (2.5)$$

где m_k и m_a – массы атомов распыленного материала и атомов газа соответственно. Как следует из выражения (2.4), для разных веществ N_0 может принимать различные значения в зависимости от природы газа и распыляемого вещества. В нашем случае рассматривается низкотемпературная плазма, в которой концентрация атомов газа значительно превышает концентрацию распыленных атомов. Так при расчетах использовалось соотношение $n_{Ar}/n_{Me} = 100$, где n_{Ar} и n_{Me} – концентрации атомов рабочего газа и распыляемого материала.

Также необходимо принимать во внимание тот факт, что в начальный момент времени распыленные атомы ориентированы под произвольным углом β_0 по отношению к распыляемой поверхности. Траектория движения распыленного атома изменяется за счет межатомных столкновений. Рассчитывая численно процесс массопереноса необходимо отслеживать изменение значений всех параметров процесса, в том числе фиксировать изменение значений энергии атомов, причем столкновениями распыленных атомов между собой можно пренебречь.

В момент времени, когда распыленный атом покидает поверхность мишени азимутальный угол φ и полярный угол θ_p вычисляются из уравнений:

$$\cos \varphi = \sqrt{1 - \psi_1^2},$$

$$\psi_2 = \frac{2\theta_p}{\pi} \left[1 - \sin(2\theta_p)/(2\theta_p) \right]$$

где ψ_1, ψ_2 - случайные величины, равномерно распределенные в интервале $[0;1]$.

Из законов сохранения энергии и импульса следует, что соотношение для энергии распыленного атома до столкновения E_k и после него E'_k определяется выражением [142]:

$$E'_k = 2\left(\sqrt{\mu_k} + 1/\sqrt{\mu_k}\right)^2 \left\{ E_k(\mu_k + 1/\mu_k)/2 + E_g + \sqrt{E_k E_g} \left(\sqrt{\mu_k} + 1/\sqrt{\mu_k}\right) \cos \varphi_v + \cos \chi \left[\left(E_k/\sqrt{\mu_k} + E_g \sqrt{\mu_k} - 2\sqrt{E_k E_g} \cos \varphi_v \right) \left(E_k \sqrt{\mu_k} + E_g/\sqrt{\mu_k} + 2\sqrt{E_k E_g} \cos \varphi_v \right) \right]^{1/2} \right\}, \quad (2.6)$$

где E_g – средняя энергия атомов рабочего газа;

$$\mu_k = m_k / m_a;$$

φ_v – угол между направлением скоростей атомов металла и газа.

Угол рассеивания χ_s при столкновении двух частиц может быть рассчитан по формуле [142]:

$$\chi_s = |\pi - 2\varphi_0|.$$

Угол φ_0 определяется выражением

$$\varphi_0 = \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{M}{r^2} \frac{dr}{\sqrt{2\bar{m}[E - u(r)] - M^2 r^{-2}}}, \quad (2.7)$$

где r_{\min} – расстояние наименьшего сближения частиц;

r – расстояние между взаимодействующими частицами;

$M = \bar{m} \rho_{np} v_{om}$ – момент импульса системы частиц;

$\bar{m} = 1/(\sqrt{\mu_k} + 1/\sqrt{\mu_k})^2$ – приведенная масса;

$v_{om} = |v_k - v_a|$ – скорость распыленных атомов относительно атомов газа;

v_k и v_a – скорости распыленного атома и атома газа соответственно;

$E_{k-a} = \bar{m} |v_k + v_a|^2$ – энергия частиц;

ρ_{np} – прицельный параметр.

В модели упругих шаров $u(r) = 0$ при $r > r_{\min}$ и $u(r) \rightarrow \infty$ при $r < r_{\min}$.

Таким образом, выражения для угла рассеяния принимают вид [142]:

$$\begin{aligned}\cos \chi &= 2(\rho_{np} / \rho_{\min})^2 - 1, \\ \sin \chi &= 2(\rho_{np} / \rho_{\min}) \sqrt{1 - (\rho_{np} / \rho_{\min})^2}.\end{aligned}$$

Если же для описания взаимодействия распыленных атомов с атомами газа взять потенциал Леонарда – Джонса, то выражение для потенциала взаимодействия имеет вид [142]:

$$u(r) = 4\varepsilon \left[(r_0 / r)^{12} - (r_0 / r)^6 \right],$$

где ε – глубина потенциальной ямы;

r_0 – координата, при которой атомы находятся в равновесном состоянии; при этом подкоренное выражение в формуле (2.7) превращается в ноль.

Однако в интересующей нас области (когда $10 < E_k / \varepsilon < 10^4$) может быть использована аппроксимирующая формула для определения $\cos \chi$ имеющая следующий вид [142]:

$$\cos \chi \approx 1 - 2 \left[1 - (\rho_{np} / r_0)^2 \right]^{0.5537 (E / \varepsilon)^{0.1406}} \left[1 - (\rho_{np} / r_0)^2 \right]^{0.8834 (E / \varepsilon)^{0.0286}}. \quad (2.8)$$

На основании метода Монте-Карло с использованием в качестве случайных величин таких переменных, как угол соударения и энергия частицы плазмы, а также учитывая выражения (2.3) – (2.8) создана блок-схема расчета распределения энергии распыленных атомов в зависимости от количества их соударений с частицами плазмы (см. рис. 2.3).

Расчетные данные позволили подтвердить правильность выдвинутых предположений о том, что после взаимодействия распыленных атомов с более тяжелыми частицами плазмы происходит их термализация, т.е. их средняя

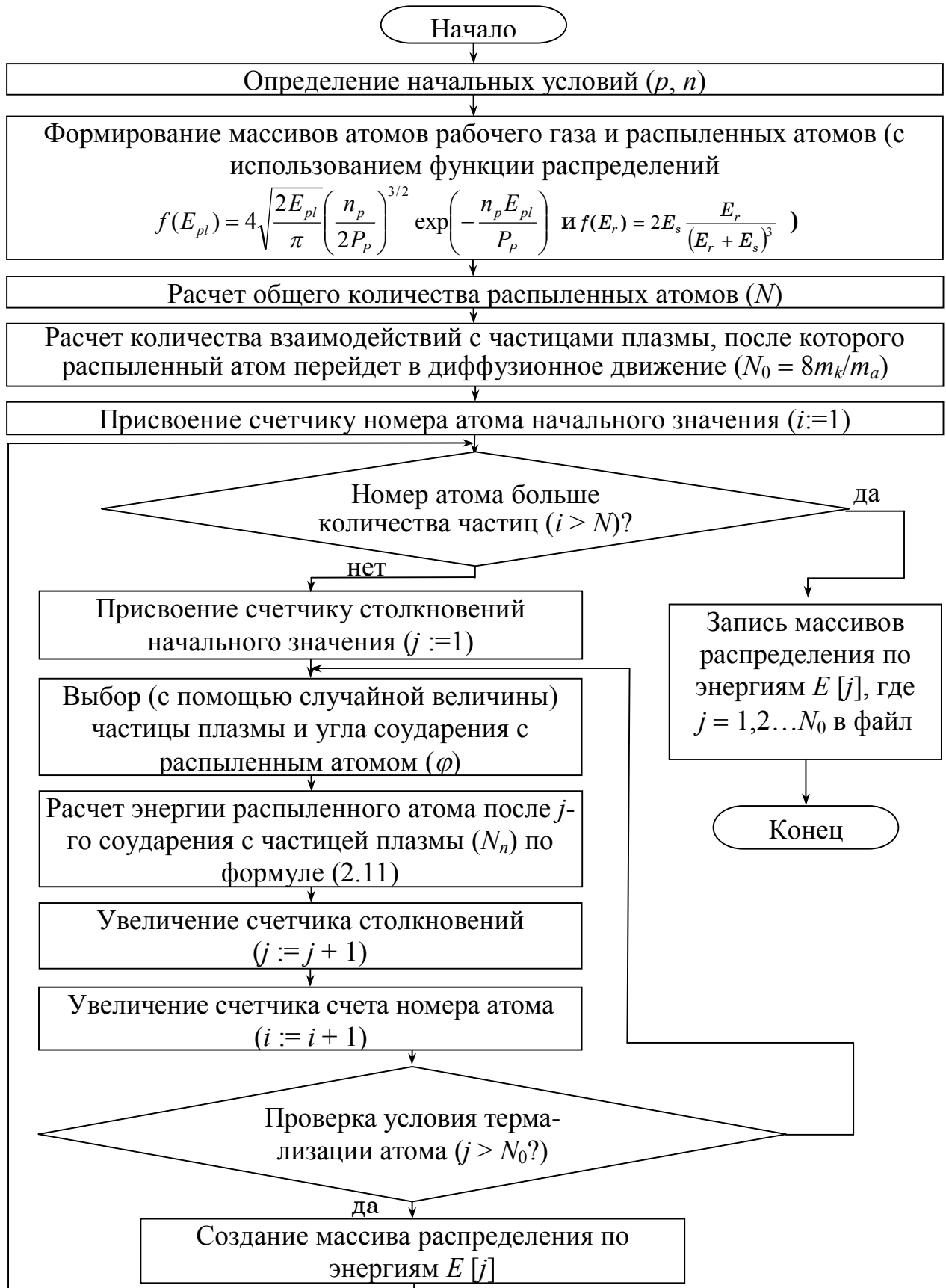


Рис. 2.3. Алгоритм расчета энергии термализованных атомов при взаимодействии распыленных атомов с частицами плазмы

энергия значительно уменьшается, и одновременно с этим происходит уменьшение дисперсии энергии.

Это проявляется в сужение энергетического спектра распыленных частиц (см. рис. 2.4) и в его приближении к распределению по энергиям частиц плазмы при увеличении числа столкновений. Подобная термализация проявляется в соответственном снижении дисперсии σ , что является важным фактором повышения стационарности околоравновесной конденсации. При этом после полной термализации распыленных атомов их движение может быть описано уравнениями диффузии.

Отметим, что при фиксированном расстоянии зона эрозии – подложка ~ 45 мм средняя длина свободного пробега распыленных атомов при 2, 4, 7 и 13 столкновениях будет соответственно составлять 22.5, 11.3, 6.4 и 3.4 мм. Это возможно при давлениях рабочего газа 4.2, 10, 14 и 16 Па.

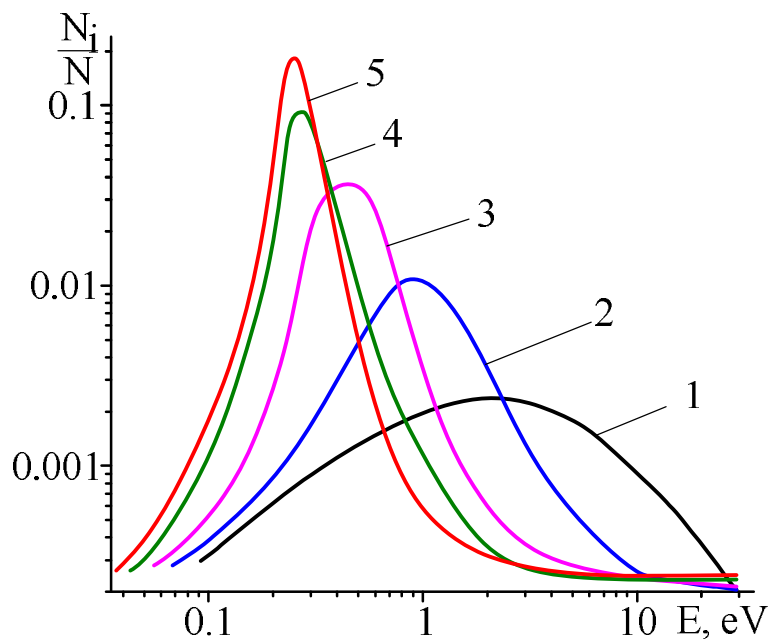


Рис. 2.4. Распределения по энергиям распыленных атомов после взаимодействия с частицами плазмы при 10 Па: 1 – начальное распределение; 2 – 5 – распределения после взаимодействия с плазмой (2, 4, 7 и 13 столкновений распыленного атома с частицами плазмы соответственно)

Таким образом, расчетные данные подтвердили правильность выдвинутых предположения о том, что при движении распыленного атома в плазме повышенного давления происходит его термализация, которая проявляется в сужении энергетического спектра энергий (рис. 2.4), и является

ключевым фактором для повышения стационарности околоравновесной конденсации.

2.4 Методика и результаты очистки рабочего газа

Для обеспечения высокой степени чистоты конденсатов была использована специальная методика очистки рабочего газа непосредственно в рабочей камере. Для этого в рабочем объеме вакуумной камеры предварительно создавался технологический вакуум порядка 10^{-4} Па. С целью уменьшения концентрации остаточных химически активных газов производился прогрев внутренних элементов вакуумной камеры на протяжении 8 часов. После предварительного обезгаживания рабочего объема диффузионный насос отсекался от объема вакуумной камеры и производился напуск аргона. В последующем производилось продолжительное распыление (до 30 часов) титана, пары которого конденсировались на внутреннюю поверхность вакуумной камеры. Хорошо выраженные геттерные свойствами титана [162] являлись предпосылкой для глубокой очистки рабочего газа. При этом осаждение конденсатов при помощи накопительной ионно-плазменной системы (рис. 2.1) [153] производилось только после глубокой очистки, которая в последующем продолжалась на протяжении всего технологического процесса.

Вакуумная камера укомплектована масс-спектрометром остаточных газов MX7304A, абсолютная чувствительность которого составляет не хуже 10^{-12} Па. Это позволило установить, что в процессе очистки рабочего газа эффективно поглощаются такие остаточные газы, как O_2 , N_2 , H_2 , H_2O , CO и CO_2 , а также углеводороды и продукты их разложения. Длительное распыление титана при отсутствии напуска рабочего газа в камеру позволило уменьшить парциальное давление остаточных газов до величины $\sim 8 \cdot 10^{-8}$ Па при давлении $Ar \sim 10 - 20$ Па. Следует отметить, что скорость поглощения аргона конденсатом титана на два порядка ниже скорости поглощения химически активных газов [153].

Экспериментально установлено, что при длительном откачивании путем распыления титана (~ 10 часов) без напуска газа изменение давления аргона в камере составляло менее 0.1 Па. Учитывая последнее удалось реализовать удовлетворительную стационарность технологического процесса. Однако даже такая длительная очистка аргона не позволила полностью избавиться от углеводородов, а также их производных, что следует из анализа спектра остаточных газов в камере рис. 2.5.

Установлено, что на завершающем этапе очистки в качестве основных составляющих химически активных остаточных газов выступают H_2 , CH_4 , N_2 , H_2O , CO_2 (рис. 2.5), а также их производные. Кроме этого можно констатировать, что достаточно быстро поглощаются распыляемым титаном кислород, а также атомарные водород и азот.

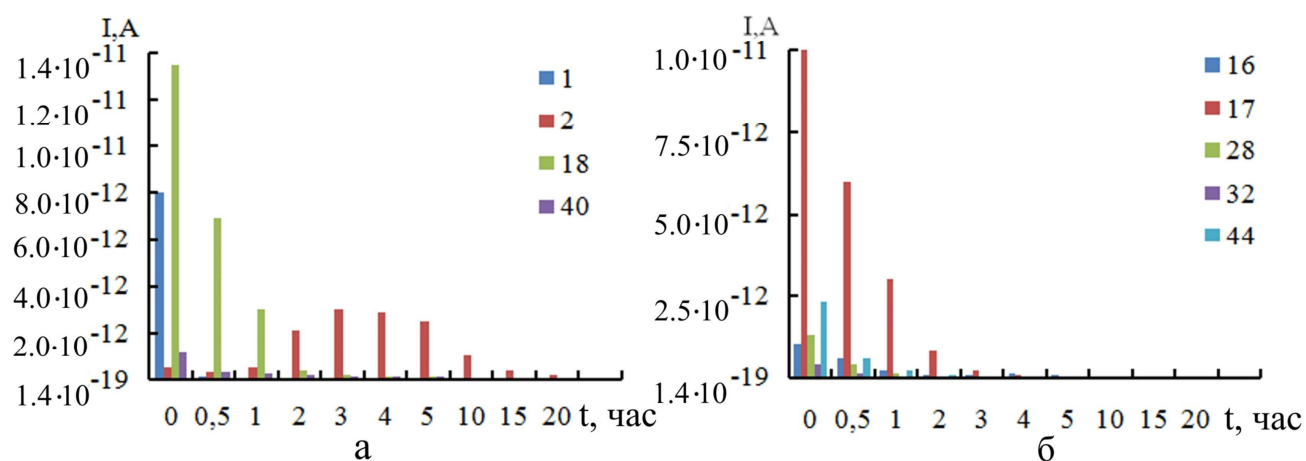


Рис. 2.5. Изменение состава остаточных газов в рабочем объеме в зависимости от времени распыления титана: (а) – H (1), H_2 (2), H_2O (18), Ar (40); (б) – CH_4 (16), H_2O (17), N_2 (28), CO (28), CO_2 (44), O_2 (32)

Как следует из результатов исследований полученных конденсатов, использование беспроточной очистки аргона позволяет избежать образования примесных фаз (оксидов и нитридов, а также соединений с продуктами разложения углеводородов) и тем самым обеспечить высокую чистоту конденсатов и необходимую воспроизводимость эксперимента.

В установке была предусмотрена возможность нагрева подложкодержателя нагревателями до температуры $\sim 700^\circ\text{C}$. Измерение температуры выполнялось при помощи термопары хромель – алюмель с выводом информации на цифровой прибор. Абсолютная погрешность измерения температуры составляла не хуже $\pm 1^\circ\text{C}$.

Мощность, подводимая к накопительной ионно-плазменной системе, составляла 2-20 Вт, что позволило обеспечить близкие к равновесным давления паров распыляемого материала непосредственно вблизи ростовой поверхности. В качестве подложек использовались свежие сколы по (001) KCl, слюда и стекло. Для очистки всех видов подложек от адсорбированных на поверхности загрязнений выполнялся прогрев подложек при температурах $\sim 400 - 620 \text{ K}$.

ВЫВОДЫ К РАЗДЕЛУ 2

1. Преимущества использованных накопительных ионно-плазменных систем состоят в том, что они обладают более широкими возможностями перевода вещества в газообразное состояние и механизмами самоорганизации критически малых стационарных пересыщений для слаболетучих веществ.

2. Для исследования механизмов структурообразования конденсатов металлов и полупроводников выбрана вакуумная конденсация в накопительных ионно-плазменных системах, в качестве методов исследования – растровая и электронная просвечивающая микроскопии, с дифракцией быстрых электронов, рентгенструктурный анализ, рентгенография.

3. В качестве исследуемых материалов выбраны металлы (Al, Ni, Ti) и полупроводник (Si), которые обладают различной летучестью; подложки выбраны монокристаллические (сколы (001) KCl, слюда) и аморфные (стекло) для выявления различий в процессе зарождения и роста конденсата.

4. Установлено, что при повышенных давлениях рабочего газа обеспечивается формирование обратных диффузионных потоков

ионнораспыленного вещества, что является основой для накопления вещества внутри полого катода и соответственно вблизи ростовой поверхности.

5. Определено что в качестве основных технологических параметров могут выступать давление рабочего газа в камере (P_{Ar}) и мощность, подводимая к распылителю (P_w). При относительно высоких P_{Ar} ($\sim 2-20$ Па) происходит усреднение энергии распыленных частиц при их взаимодействии с частицами плазмы, что является предпосылкой для повышения стационарности процесса конденсации. Изменение P_w позволяет задавать интенсивность осаждаемых потоков, следовательно, пересыщение пара вблизи ростовой поверхности.

6. Определено, что в качестве дополнительного параметра управления при поатомной сборке конденсата может использоваться наличие электрического поля над ростовой поверхностью. В этом случае при сохранении предельно малых коэффициентов конденсации можно реализовать самоорганизацию критически малых пересыщений даже при осаждении достаточно интенсивных потоков.

РАЗДЕЛ 3

МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ НИКЕЛЯ В ЧИСТОЙ ИНЕРТНОЙ СРЕДЕ

Получение систем разрозненных кластеров можно осуществить в условиях близких к термодинамическому равновесию. В подобных условиях общеизвестные механизмы структурообразования конденсатов имеют иной качественный вид. В этом случае образование сверхкритических зародышей новой фазы посредством одноразового флуктуационного объединения адатомов полностью отсутствует. При этом наблюдается избирательное закрепление одиночных адатомов на активных центрах ростовой поверхности. Примером тому может служить формирование конденсата по механизму Франка – Ван дер Мерве, когда послойный рост конденсата является результатом закрепления адатомов в положении полукристалла на моноступеньках роста.

Как показали проведенные в работе исследования зарождение конденсата согласно механизму Фольмера-Вебера при одновременной реализации околоравновесных условий имеет свою специфику. Так в работе [6] обнаружено формирование статистически однородной наносистемы меди. Подобный механизм роста имеет место в случае, когда энергия взаимодействия между атомами, которые конденсируются, значительно превышает энергию взаимодействия адатомов и подложки [44]. Такие условия обычно реализуются при осаждении металлических пленок на диэлектрические подложки. Однако, условия, при которых может происходить формирование монодисперсных островковых наноструктур металлов, на сегодняшний день не достаточно изучены. Принято считать, что островковый механизм роста пленки включает следующие этапы: образование статистически неоднородного поверхностного слоя сверхкритических зародышей, рост и коалиценция островковых структур с формированием мезопористой структуры и последующий переход к сплошной пленочной системе. Очевидно, что подобный механизм структурообразования является весьма чувствительным к малейшим изменениям технологических

параметров, следовательно, достаточно хорошие результаты воспроизводимой самосборки низкоразмерных систем возможно получить лишь при обеспечении высокой стационарности критически малых пересыщений.

Систематизация всех известных вариантов микроструктур и кристаллографических свойств однофазных тонких пленок, полученных при конденсации ионнораспыленного или термически испарившегося вещества впервые была проведена Молчановым Б. А. и Демчишиным А. В. [163]. Дополнительное изучение возможных вариантов структурообразования тонких пленок были проведены Торнтоном Дж. А., в результате чего диаграмма морфологий конденсата была дополнена переходной зоной, которая представляет собой систему плотноупакованных зерен в виде волокон [164]. Торнтоном Дж. А. отмечена зависимость структуры конденсата от давления, при котором осуществляется ионное распыление. Дальнейшие работы, посвященные изучению структурно-зонной диаграммы, основаны на более ранних ее вариантах с последующими дополнениями [165]. Однако, несмотря на существующие представления о структурообразовании пленок, данная модель не может в полной мере описать образование других морфологий конденсатов. В частности, недостаточно хорошо модель описывает вариант возможной самосборки трехмерных структур в виде слабо связанных кластеров. Наблюдение процесса образования систем слабосвязанных нано- и микрочастиц возможно при фазовом переходе вещества в конденсированное состояние в близких к термодинамическому равновесию условиях. Особенностью конденсации в таких условиях является исключение послойного роста монокристаллов, для чего необходимо использовать подложки, на которых этап барьерной гетеронуклеации кластеров по механизму Фольмера-Вебера отсутствует.

3.1 Формирование фрактальных структур Ni

Сложность реализации условий самосборки низкоразмерных систем для никеля, прежде всего, определяется его малой летучестью, и, следовательно,

трудностью создания и поддержания равновесного давления пара вблизи ростовой поверхности в процессе конденсации. Отметим, что обеспечение околоравновесных условий для Ni в системе пар-конденсат возможно при осаждении паровых потоков с давлением 1.3 Па и температуре ростовой поверхности, превышающей температуру плавления (~ 1800 К). В случае более низкой температуры ростовой поверхности (~ 1000 К), давление осаждаемых паров никеля должно соответствовать величине $\sim 10^{-8}$ Па [166]. Разумеется, обеспечить высокую стационарность осаждения столь слабых паровых потоков осаждаемого вещества чрезвычайно сложно. Следовательно, добиться повышения стационарности можно путем дополнительного воздействия на ростовую поверхность частицами, что в свою очередь вызовет дополнительный разогрев поверхности и реиспарение слабо связанных с конденсатом атомов. Необходимо также отметить, что при формировании паровых потоков посредством магнетронного распыления на постоянном токе близость к термодинамическому равновесию достигается не только за счет двух таких факторов, как предельно слабые осаждаемые паровые потоки и высокая температура подложки, но также посредством дополнительного облучения поверхности конденсата высокоэнергетическими частицами. Такое воздействие на ростовую поверхность со стороны магнетронных распылителей оказывает поток вторичных электронов, приводящий к дополнительному разогреву поверхностного слоя конденсата на 30-50% [166]. Кроме этого, относительно высокая средняя энергия распыленных атомов (~ 5 эВ), зависящая от энергии сублимации материала [161, 166], снижает вероятность их полной термической аккомодации на ростовой поверхности. Следовательно, прямая или опосредованная передача импульса (энергии) адатомам от действующих на них со стороны плазмы частиц, а также их неполная термическая аккомодация, снижают энергию десорбции до эффективного значения [172]:

$$E_{de} = E_d - \delta E, \quad (3.1)$$

где δE – статистическая добавка, которая определяется средним значением \bar{E} и дисперсией $\sigma^2 \equiv (\delta E - \bar{E})$. При этом в качестве критерия близости к равновесию можно использовать стремящееся к нулю пересыщение, определяемое выражением (1.3).

Получение конденсатов никеля производилось в вакуумной камере, укомплектованной двумя магнетронами на постоянном токе и масс-спектрометром для контроля уровня остаточных газов. Экспериментально была подобрана предельно малая мощность разряда ($P_w = 5.2$ Вт), подводимая к магнетронному распылителю с никелевой мишенью, при которой появлялись первые признаки зарождения конденсата на подложке 1 (см. рис. 2.1). Дополнительно обеспечить стационарность предельно слабого осаждаемого парового потока никеля удалось за счет использования повышенного давления рабочего газа в камере ($P_{Ar} = 4.5$ Па), в результате чего происходило частичное рассеяние распыленного потока и, как показывают расчеты, усреднение энергии распыленных атомов (рис. 2.3).

Системы разрозненных нанокристаллов никеля получены на подложках, в качестве которых использовались свежие сколы (001) KCl. Для укрепления конденсатов на их поверхность дополнительно наносились аморфные углеродные слои, после чего тонкая пленка отделялась от подложки посредством растворения последней в воде.

В случае осаждения предельно слабого парового потока ионнораспыленного вещества и соответствующей повышенной вероятности образования примесных фаз при самосборке конденсата, значительное внимание уделено очистке рабочего газа. С этой целью конденсация пленок осуществлялась при отсутствии напуска газа в вакуумную камеру, а также продолжительном распылении титана (~ 26 часов) дополнительными магнетронами, конденсат которого поглощал остаточные химически активные газы. Суммарное парциальное давление химически активных газов составляло $\sim 8 \cdot 10^{-8} - 10^{-7}$ Па [153]. Следует также отметить, что относительно слабая химическая активность никеля позволила

еще более уменьшить вероятность образования примесных фаз при формировании конденсатов.

Проведенная нами серия экспериментов по изучению процессов конденсации никеля позволила установить качественные изменения в механизме структурообразования конденсатов Ni при постепенном снижении пересыщения. Это достигалось за счет изменения интенсивности осаждаемых потоков вещества. С этой целью осуществлялся нагрев подложки до температуры $T_s = 620$ К при давлении рабочего газа $P_{Ar} = 4.9$ Па. Создать необходимый уровень пересыщения удалось путем постепенного снижения мощности разряда в пределах от 45 до 3.4 Вт. При этом установлено, что при использовании относительно высоких мощностей разряда (9 – 45 Вт) наблюдается формирование конденсатов, структура которых соответствует зонам, систематизированным в [165]. Изучение микроструктуры и фазового состава пленочных систем никеля при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и дифракции быстрых электронов указывает на ускоренное формирование непористых тонких пленок, имеющих ГЦК-структуру β -Ni и обладающих хорошо выраженной текстурой (рис. 3.1, а).

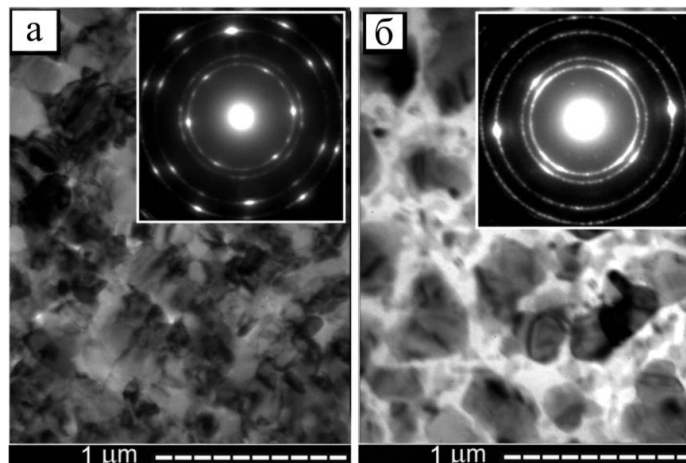


Рис. 3.1. Микроструктура конденсатов Ni, полученных на сколах (001) KCl, $P_{Ar} = 4.9$ Па и $T_s = 620$ К, время осаждения – 300 с: (а) – $P_w = 45$ Вт; (б) – $P_w = 7$ Вт

Установлено, что по мере уменьшения мощности разряда, следовательно, и пересыщения, наблюдается преимущественно локальный рост более крупных кристаллов (рис. 3.2, б), что является признаком усиления селективных процессов при конденсации. Исходя из этого можно сделать предположение о том, что условия на границе раздела плазма-конденсат близки к равновесным.

Качественные изменения в механизме зародышеобразования и росте конденсатов наблюдаются при дальнейшем снижении мощности разряда до предельно малых значений ($P_w \cong 1.4 - 5.4$ Вт).

На основании дифракции электронов и ПЭМ-исследований установлено, что при $P_w \sim 3.4$ Вт и $T_s = 620$ К на начальном этапе формирования конденсатов никеля на сколах КС1 характерным является образование слоя разрозненных или слабо связанных друг с другом кластеров округлой формы, имеющих структуру

β -Ni (рис. 3.2). При этом обращает на себя внимание постепенное снижение текстуры зарождения при уменьшении пересыщения (рис. 3.2 а, б).

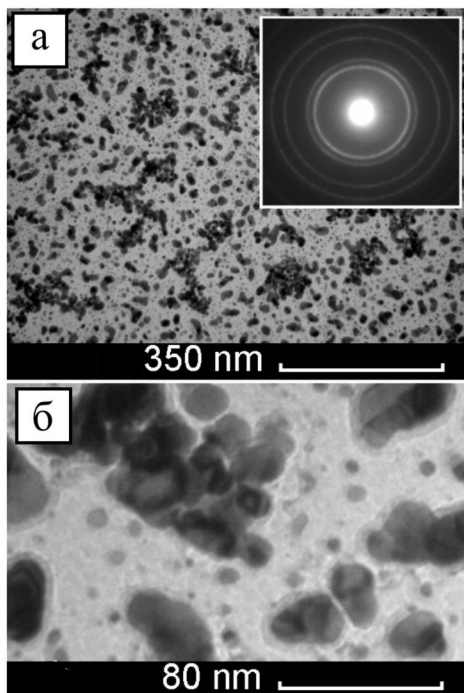


Рис. 3.2. Электронограмма и микроструктура конденсатов Ni при различных увеличениях, время осаждения $t = 300$ с

По-видимому, слабое ориентирующее влияние поверхности подложки связано с нуклеацией кластеров исключительно на активных центрах с большими контактными углами. В нашем случае активными центрами обычно выступают анионные вакансии Cl^- на сколе (001) КС1, образовавшиеся в результате облучения поверхности подложки заряженными частицами плазмы. Слабо выраженная огранка свидетельствует о преимущественно нормальном росте кластеров, что характерно для критически малых пересыщений и

закрепления адатомов на атомно-шероховатой поверхности [39].

Представленная на рис. 3.3 гистограмма иллюстрирует распределение кластеров по размерам на этапе зарождения конденсата. Согласно рис. 3.3 наблюдается два максимума: при размерах кластеров 5 и 45 нм.

По-видимому, такой вид распределения определяется тем, что нуклеация субкритических зародышей в окрестности равновесия происходит исключительно на анионных вакансиях Cl^- , плотность которых на сколах (001) KCl возрастает по мере облучения подложки потоком вторичных электронов, исходящих со стороны работающего магнетронного распылителя. По этой причине гетеронуклеация субкритических зародышей на поверхности подложки разнесена во времени. Можно предположить, что максимум в распределении кластеров по размерам соответствующий $d \approx 45\text{nm}$ (рис. 3.3) обусловлен начальной концентрацией ограниченного количества активных центров на (001) KCl.

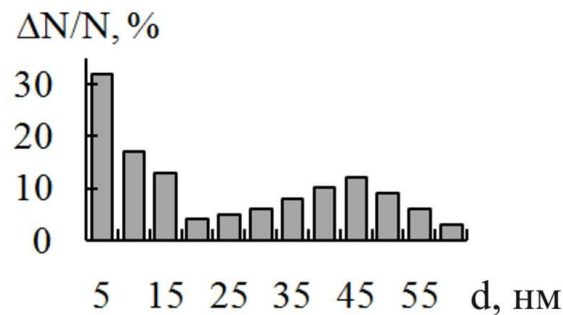


Рис. 3.3. Гистограмма распределения кластеров по размерам на этапе зарождения конденсата (рис. 3.2)

Необходимо подчеркнуть, что определяющее значение при самосборке пористых низкоразмерных систем играют процессы, происходящие в местах взаимного контакта кластеров. Так на основании анализа микроструктур конденсатов Ni , полученных при разных увеличениях (рис. 3.2 а, б), можно сделать вывод о том, что вместо общеизвестного варианта коалесценции кластеров [42, 44, 167, 168] и последующего перехода к непористым тонкопленочным

образованиям (рис. 3.1) в нашем случае наблюдается постепенное их сращивание при сохранении высокой пористости. Очевидно, самосборка в окрестности равновесия происходит при реализации максимально прочных химических связей между адатомами и поверхностным слоем конденсата. Следовательно, в условиях предельной минимизации свободной энергии кластеров коалесценция должна сопровождаться преодолением значительного потенциального барьера, что делает этот процесс маловероятным.

В качестве критерия слабых пересыщений могут выступать малые значения разности химических потенциалов $\Delta\mu$ паровой и конденсированных фаз. Для изотропной в температурном и структурном отношениях ростовой поверхности разность химических потенциалов определяется соотношением [48, 141]:

$$\Delta\mu = \Delta\mu_s + \Delta\mu_r. \quad (3.2).$$

Первое слагаемое $\Delta\mu_s$ зависит от температуры ростовой поверхности T_c и давления осаждаемых паров P_c . Для равновесных условий конденсации $\Delta\mu_s$ определяется выражением [39]:

$$\Delta\mu_s \approx k_B T_c \frac{P_c - P_e}{P_e}, \quad (3.3)$$

где P_e – равновесное давление паров, которое может быть вычислено из уравнения [166]:

$$P_e = A(T_c) \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T_c}\right), \quad (3.4)$$

где $A(T_c)$ – параметр, зависящий от температуры ростовой поверхности T_c и природы материала.

Обращает на себя внимание появление на локальных участках (001) KCl скоплений кластеров (рис. 3.2). По-видимому, при самосборке конденсата в условиях термодинамического равновесия нормальный рост кристаллов происходит на структурно изотропной атомно-шероховатой поверхности, в этом случае разность химических потенциалов в местах контакта двух соседних кластеров зависит от кривизны поверхности и, согласно эффекту Гиббса-Томсона, определяется соотношением [18, 39]:

$$\Delta\mu_r = \Omega_c \alpha_s \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right), \quad (3.5)$$

где R_1 и R_2 – соответственно радиусы отрицательной и положительной кривизны;

Ω_c – объем, приходящийся на один атом в конденсате;

α_s – поверхностная энергия.

Согласно (3.5) при $R_1 < R_2$ в области срачивания соседних кластеров $\Delta\mu_r$ может принимать повышенные значения. В силу этих обстоятельств, области первичного скопления кластеров могут представлять собой совокупность энергетически выгодных активных центров конденсации, поскольку образование взаимных контактов соседних кластеров увеличивает количество центров зародышеобразования. При этом важную роль в образовании пористости играет процесс гомогенной нуклеации на активных центрах [9]. Следовательно, в областях взаимного контакта двух ближайших кластеров возможны два варианта самосборки. Первый связан с тем, что в процессе конденсации наблюдается постепенное утолщение связывающего кластеры перешейка, образующегося на месте взаимного контакта кластеров. Второй вариант заключается во вторичном зародышеобразовании на вновь образовавшихся активных центрах в силу большого значения $\Delta\mu_r$ [9]. В результате существования подобных процессов происходит увеличение концентрации кластеров в областях их первичного

скопления, как результат – бесконечно повторяющиеся процессы зародышеобразования (рис. 3.4).

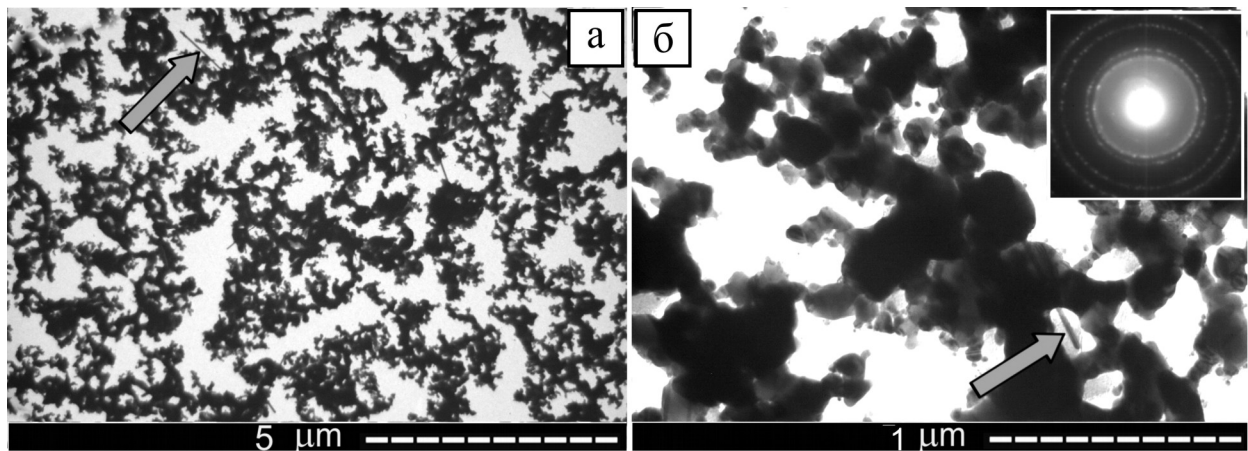


Рис. 3.4. Микроструктура конденсатов никеля в виде фракталов при различных увеличениях. Стрелками указано тонкие кристаллы

При формировании кластеров в окрестности равновесия, малых значениях неизменного во времени конденсируемого потока и выполнении условий стационарности ($\xi = \text{const}$), процессы структурообразования в близлежащих точках ростовой поверхности оказывают существенное влияние друг на друга, т.е. взаимозависимы. Так, даже при неизменности некоторых локальных участков ростовой поверхности скорость их наращивания не будет постоянной по причине изменений, которые могут наблюдаться в расположенных рядом областях формирующегося конденсата. В частности, образование развитой поверхности конденсата можно объяснить усилением разноскоростного роста в рядом находящихся областях в результате переориентации ограниченного конденсируемого потока в области скопления кластеров и снижении локального пересыщения в близлежащих точках ростовой поверхности.

Этот вывод в полной мере подтверждается структурой конденсата, полученного при непрерывном осаждении в течение 8 минут и сохранении всех прочих технологических параметров предыдущего эксперимента ($P_{\text{Ar}} = 2.6$ Па, $P_w \sim 3.4 - 6$ Вт и $T_s = 620$ К). Анализ данных ПЭМ исследований микроструктуры

конденсатов (рис. 3.4) показал их фрактальное строение, что вероятно связано с дальнейшим развитием областей скопления кластеров до их взаимного срастания. Фрагменты конденсата Ni, как следует из исследования

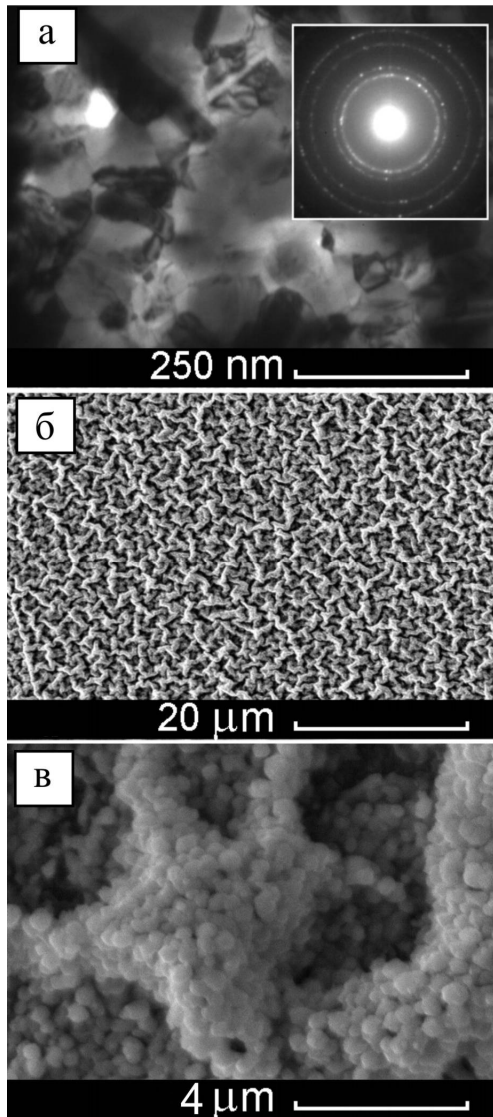


Рис. 3.5. Электронограмма и микроструктура конденсатов Ni, полученные при помощи просвечивающей (а) и растровой (б, в) электронной микроскопии. $P_{Ar} = 4.5$ Па, $P_w \sim 5.2$ Вт и $T_s = 620$ К, время конденсации – 35 мин

только увеличение размеров элементарных структурных фрагментов

микроструктуры тонкой пленки (рис. 3.4, б), имеют трехмерное строение.

Рассчитанная по методике [169, 170] фрактальная размерность конденсатов составляет 1.85, что является признаком монофрактальности. При этом на отдельных участках конденсата наблюдается рост вискеров (присутствие вискеров на рис. 3.4 а, б отмечено стрелками).

Микроструктура (рис. 3.5, а) и соответствующая ей морфология поверхности (рис. 3.5, б) получена при ПЭМ исследованиях конденсатов никеля осажденных в течении 35 мин. Исследования микроструктуры конденсатов (рис. 3.5, в) позволило выявить на микроуровне пористость, связанной с разобщенностью структурных фрагментов, размерами меньше 200 нм (рис. 3.5, в), что отчасти определяется отсутствием эффективно протекающей коалесценции.

Увеличение времени конденсации в значительной степени не изменяет морфологию поверхности. В этом случае наблю-

дается только увеличение размеров элементарных структурных фрагментов

поверхности конденсата (рис. 3.5, в). Также необходимо отметить, что в процессе формирования низкоразмерных пористых систем важную роль играет непрерывная последовательность, определяемая ростом базовых кластеров, их взаимным контактом и образованием активных центров зародышеобразования, с последующей гомогенной нуклеацией новых кластеров. При этом, как показали ПЭМ-исследования тонких областей конденсата, он представляет собой β -Ni с ГЦК решеткой (рис. 3.4, а).

Таким образом, на основании представленных экспериментальных результатов можно утверждать, что общеизвестные представления о формировании непористых пленок при конденсации слаболетучих металлов в условиях Фольмера-Вебера основаны на данных, полученных при конденсации достаточно высоких пересыщений, не могут использоваться для описания механизмов образования самоподобных пористых пленочных систем. Однако, самосборка конденсатов в условиях околоравновесной конденсации, как следует из рис. 3.5, позволяет реализовать не только сплошные пленки, тем самым, не ограничивая спектр получаемых структур, дает возможность получать пористые низкоразмерные системы.

При достаточно продолжительной конденсации (порядка нескольких часов) в условиях неизменности технологических параметров начального этапа конденсации базовая морфология конденсата и соответствующий механизм его формирования сохраняются. На основании РЭМ-исследований нами установлено, что по-прежнему ростовая поверхность имеет развитый характер и состоит из слабо связанных между собой кристаллов округлой формы (рис. 3.6, а). Очевидно, подобная морфология поверхности является результатом повышенной скорости роста конденсата в виде скоплений кластеров. Пористость, которая наблюдается на микроуровне связана с разобцённостью структурных фрагментов со средними размерами 150-500 нм (рис. 3.6, а). По-видимому, важную роль в формировании подобных низкоразмерных пористых систем играет непрерывная последовательность, определяемая ростом базовых кластеров, их стыковкой и образованием активных центров, необходимых для

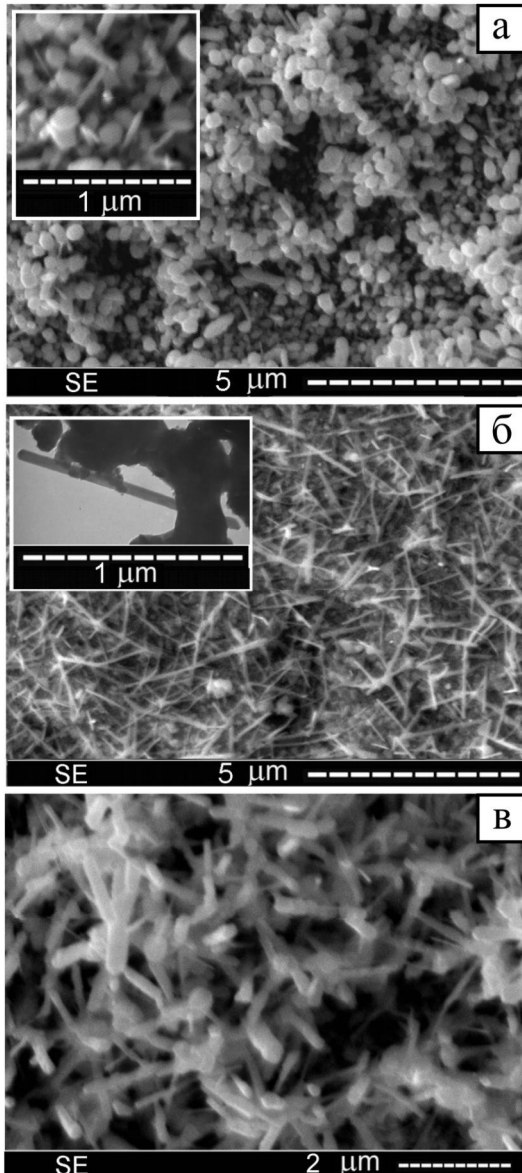


Рис. 3.6. Этапы зарождения (а) и роста (б, в) вискеро́в. $P_{\text{Ar}}=2.6$ Па и $T_s=620$ К: а – $P_w \sim 3.4$ Вт, $t = 5$ часов; б – $P_w \sim 3.4$, $t = 8$ часов; в – $P_w \sim 5$ Вт, $t = 8$ часов). Изображение структуры в виде вставки на рис. б получено при помощи ПЭМ, остальные – при помощи РЭМ

гомогенной нуклеации новых кластеров.

Более продолжительное (~ 8 час) наращивание конденсата приводит к качественным изменениям в механизме структурообразования. Так, вместо кристаллов округлой формы на ростовой поверхности формируется система вискеро́в (рис. 3.6, б, в).

По-видимому, переход к зарождению и росту вискеро́в обусловлен тем, что система кристаллов округлой формы формирует ростовую поверхность, на которой закрепление адатомов представляет собой маловероятный процесс. Исходя из этого, преимущественный рост конденсата предельно локализуется, что проявляется в росте отдельных тончайших кристаллов.

Диаметр вискеро́в составляет 30-600 нм, при этом области их взаимного контакта превращаются в узлы, которые могут служить активными центрами повторного зарождения нитевидных кристаллов (рис. 3.6, б). Непрерывная последовательность процессов образования активных центров роста и рост вискеро́в приводит к формированию ажурной трехмерной системы взаимосвязанных нитевидных кристаллов.

Таким образом, на основании представленных экспериментальных результатов можно утверждать, что общеизвестные представления о формировании непористых пленок при конденсации слаболетучих металлов в условиях Фольмера-Вебера основаны на использовании достаточно высоких пересыщений, а околоравновесная самосборка позволяет получать пористые низкоразмерные системы в виде фрактальных структур или системы слабосвязанных кластеров, вискероидов и других образований. Определяющую роль в формировании фракталов играют процессы переориентации конденсируемого потока между соседними областями конденсата, что приводит к образованию первичных скоплений кластеров, с дальнейшей гомогенной нуклеацией в местах их срачивания при отсутствии коалесценции. На завершающем этапе достаточно продолжительного формирования конденсата наблюдается переход к поверхности, состоящей из тончайших кристаллов. Предполагается, что переход от формирования монофрактальной ростовой поверхности к зарождению системы нитевидных кристаллов происходит за счет предельной локализации областей закрепления адатомов. При этом, подавляющая часть ростовой поверхности, определяющая переход к формированию нитевидных кристаллов, имеет структуру, по отношению к которой $\Delta\mu \approx 0$.

ВЫВОДЫ К РАЗДЕЛУ 3

1. Снижение мощности разряда до величины 3.4 Вт приводит к уменьшению пересыщения в системе плазма-конденсат, при этом наблюдается образование пористых тонкопленочных систем.

2. Установлено, что известные представления о механизмах конденсации Ni в условиях Фольмера-Вебера существенно отличаются от механизмов конденсации в условиях, близких к термодинамическому равновесию. Очевидно, что использование высокостационарных околоравновесных условий

позволяет расширить спектр синтезируемых низкоразмерных систем в виде слабосвязанных друг с другом нанокристаллов Ni округлой формы.

3. Установлено, что механизмы формирования наносистем Ni в значительной мере определяются плотностью активных центров на поверхности подложек, а также равномерностью их распределения по поверхности.

4. С увеличением времени наращивания конденсатов Ni (~ 8 час) обнаружен переход к формированию системы вискеро́в, что не наблюдается на начальном этапе роста конденсатов (~ 5 мин). По-видимому, такой вариант структурообразования обусловлен предельной минимизацией пересыщения за счет повышения температуры ростовой поверхности при снижении теплоотвода от нее.

РАЗДЕЛ 4

ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В НАКОПИТЕЛЬНЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ СИСТЕМАХ

4.1 Самоорганизация критически малых стационарных пересыщений в накопительных системах низкотемпературная плазма-конденсат

4.1.1 Критерии стационарности околоравновесной конденсации. Механизм роста конденсата на подложке с температурой T_s , в первую очередь зависит от пересыщения (ξ), определяемого соотношением [44]:

$$\xi = \frac{P_c - P_e}{P_e} = \frac{n - n_e}{n_e}, \quad (4.1)$$

где P_c и P_e – соответственно текущее и равновесное давление пара над ростовой поверхностью;

n и n_e – соответственно текущая и равновесная концентрации осаждаемых атомов над ростовой поверхностью.

При молекулярно-лучевой или газовой эпитаксии отсутствует самоорганизация критически малых пересыщений. В этом случае, часть осаждаемого потока J_{dep} , которая не сконденсировалась, не возвращается на ростовую поверхность. При этом в области критически малых пересыщений выполняется неравенство

$$J_c \ll J_{dep} \approx J_s, \quad (4.2)$$

где J_c – конденсируемый поток;

J_s – реиспарившийся поток.

Как следует из неравенства (4.2), даже незначительное изменение полного осаждаемого потока ΔJ_{dep} может привести к выполнению условия $\Delta J_{dep} \approx J_c$, а, следовательно, и к существенному изменению кинетики конденсации. Следовательно, эффективность технологий, связанных с переходом вещества в сконденсированное состояние в условиях близости к термодинамическому равновесию, зависит от решения проблемы стационарности технологического процесса, причем по мере приближения процесса конденсации к условиям термодинамического равновесия, решение этой задачи становится более сложным.

Рассмотрим физические процессы, которые определяют стационарность околоравновесной конденсации в системе плазма-конденсат при условии, что подложка 10 размещена на нижней части полого катода 6 (см. рис. 4.1). Известно [39, 44], что движущей силой процесса конденсации является разность химических потенциалов $\Delta\mu$ для атомов, находящихся вблизи ростовой поверхности и в сконденсированном состоянии. В окрестности термодинамического равновесия $\Delta\mu$ для локального участка ростовой поверхности можно представить в виде трех слагаемых:

$$\Delta\mu = \Delta\mu_s + \Delta\mu_t + \Delta\mu_r. \quad (4.3)$$

Первое из слагаемых ($\Delta\mu_s$) уравнения (4.3) зависит от давления осаждаемых паров P_c . В окрестности равновесия выполняется условие [39]:

$$\Delta\mu_s = (\Omega_v - \Omega_c)(P_c - P_e). \quad (4.4)$$

Второе слагаемое в соотношении (4.3) определяется отклонением температуры ростовой поверхности T_c от равновесного значения T_e [39]:

$$\Delta\mu_t = (s_v - s_c)(T_e - T_c).$$

Третье слагаемое в соотношении (4.3) связано с локальными изменениями разности химического потенциала за счет кривизны ростовой поверхности и ее структурного состояния. Оно определяется на основании соотношения Херринга [39]:

$$\Delta\mu_r = \frac{\Omega_c}{R_1} \left(\alpha_s + \frac{\partial^2 \alpha_s}{\partial \beta_1^2} \right) + \frac{\Omega_c}{R_2} \left(\alpha_s + \frac{\partial^2 \alpha_s}{\partial \beta_2^2} \right), \quad (4.5)$$

где β_1 и β_2 – определяющие изменение поверхностной энергии α_s ;

R_1, R_2 – углы соответствующие радиусам кривизны.

По сути, слагаемые $\frac{\partial^2 \alpha_s}{\partial \beta_1^2}$ и $\frac{\partial^2 \alpha_s}{\partial \beta_2^2}$ характеризуют изменения структурного состояния локального участка ростовой поверхности. Необходимо также отметить, что отклонение давления от равновесного значения $\Delta P = P_c - P_e$ может выполнять функцию абсолютного пресыщения.

Анализируя слагаемые соотношения (4.3) можно установить три уровня стационарности околоравновесной конденсации. Первый из них относится к случаю плоской и изотропной в температурном и структурном отношениях ростовой поверхности. Очевидно, такой вариант ростовой поверхности исключает из процесса структурообразования эффект Гиббса-Томсона, т.е. $\Delta\mu_r = 0$. Тогда критерием стационарности может служить постоянство предельно слабых отклонений давления и температуры от равновесных значений. Для подобного упрощенного варианта ростовой поверхности закрепление адатомов будет происходить с одинаковой вероятностью во всех ее точках.

Второй уровень стационарности относится к реальной ростовой поверхности, содержащей локальные участки кривизны и другие структурные неоднородности. В этом случае структурообразование в системе плазма-конденсат сопровождается непрерывными изменениями условий конденсаций на локальных участках ростовой поверхности [172], причем факторы,

влияющие на эти изменения, сложно взаимосвязанны. Например, кривизна ростовой поверхности и соответствующее проявление эффекта Гиббса-Томсона будут оказывать влияние на структурное состояние локальных участков ростовой поверхности. Наряду с этим в окрестности выступающих частей ростовой поверхности, которая в нашем случае одновременно представляет собой поверхность катода, возможны флуктуации напряженности электрического поля. В силу этих обстоятельств возможна фокусировка осаждаемых ионных потоков на выступающие части ростовой поверхности, что может привести к локальным изменениям абсолютного пересыщения и температуры. В этом случае в качестве критерия стационарности может выступать постоянство усредненной по всей ростовой поверхности разности химических потенциалов. Однако, такой критерий не может эффективно использоваться для объяснения механизмов структурообразования конденсатов на локальном уровне. Поэтому для изотропной в температурном отношении ростовой поверхности в качестве более эффективного критерия стационарности может выступать постоянство во времени критической энергии E_c , которая определяется на основании соотношения [172]:

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

Здесь $A(T_c)$ – параметр, зависящий от температуры.

Третий уровень стационарности определяется степенью изменения во времени кинетики конденсации, которая обусловлена разбросом энергии конденсирующихся атомов и других частиц плазмы. Очевидно, подобный уровень стационарности связан с минимизацией дисперсии σ (см. уравнение (3.1)), которая наблюдается при повышении давления рабочего газа (см. раздел 2.3).

Таким образом, все перечисленные уровни стационарности в той или иной степени оказывают влияние на процесс структурообразования конденсатов, а, следовательно, определяют воспроизводимость полученных

результатов. Поэтому, обеспечение высокой стационарности технологического процесса, которая заключается в поддержании критически малых пересыщений вблизи ростовой поверхности, является ключевым фактором при конденсации в околоравновесных условиях, что реализовано с помощью накопительных ионно-плазменных систем.

4.1.2 Математическая модель самоорганизации критически малых пересыщений. В существующих на сегодняшний день методах реализации околоравновесных условий конденсации используются независимые друг от друга предельно слабые осаждаемые потоки J_{dep} и повышенные температуры ростовой поверхности T_c [60, 171], которым соответствуют малые значения n_a и повышенная равновесная концентрация n_e . В этом случае отсутствие обратной связи между основными технологическими параметрами исключает процесс самоорганизации критически малых пересыщений. Обычно подобного рода технологические задачи решаются при помощи искусственно созданной обратной связи между кинетикой роста конденсата и системой управления основными технологическими параметрами. Однако такой подход не всегда является достаточно эффективным и требует значительных технологических ресурсов, что приводит к возрастанию стоимости технологии.

Нами использована система низкотемпературная плазма-конденсат при повышенных давлениях рабочего газа. Характерным для такой системы является неполная термическая аккомодация адатомов, изначально обладающих избыточной энергией в несколько эВ [77]. Кроме этого, на адатомы действует поток плазмы, усиливающий процессы их реиспарения. Совокупное влияние этих процессов снижает энергию десорбции до эффективного значения (см. уравнение (3.1)), что является важным фактором получения околоравновесных условий конденсации [172].

Для получения конденсатов в стационарных и близких к равновесным условиям использовалась накопительная ионно-плазменная система (рис. 4.1). Конденсация выполнялась при повышенных давлениях рабочего газа (аргона),

в результате чего распыленные атомы, взаимодействуя с частицами плазмы, теряют свою энергию (термализуются). Эти обстоятельства являются предпосылкой для последующего диффузионного движения распыленных атомов в область полого катода 6 (см. рис. 4.1). При этом большинство атомов в результате непосредственного взаимодействия с плазмой реиспаряются, ионизируются и в дальнейшем под действием электрического поля возвращаются на ростовую поверхность [142]. Такой кольцевой механизм массопереноса дополнительно способствует аккумуляции вещества в непосредственной близости от ростовой поверхности конденсата.

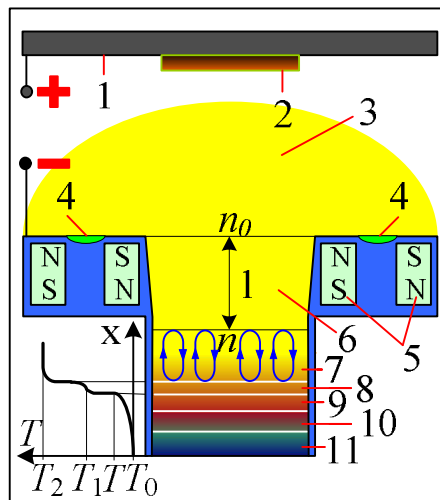


Рис. 4.1. Сечение осесимметричной накопительной системы плазма-конденсат: 1 – нагреватель и одновременно анод; 2 – подложка, размещенная на аноде; 3 – зона термализации и распространения плазмы; 4 – зона эрозии; 5 – система магнитов; 6 – объем полого катода; 7 – область кольцевого массопереноса; 8 – слой адатомов; 9 – конденсат; 10 – подложка, расположенная в полом катоде; 11 – термостат. Слева внизу на рисунке изображено качественное распределение температуры вблизи ростовой поверхности

Для подтверждения правильности наших предположений нами разработана математическая модель самоорганизации критически малых пересыщений, описанная в работе [172], которая позволила аналитически

описать физические процессы, происходящие в накопительных ионно-плазменных системах.

Согласно [158], длина термализации определяется выражением:

$$l \sim (T_{Ar} + \Delta T) / T_{Ar} P_{Ar}, \quad (4.6)$$

где T_{Ar} – температура неразогретого рабочего газа,

ΔT – прирост температуры под действием разряда.

Согласно (4.6) при повышении давления P_{Ar} или T_{Ar} происходит уменьшение длины термализации. Следовательно, потоком нетермализованных атомов при повышенных давлениях рабочего газа можно пренебречь [138, 158]. Экспериментальные данные подтвердили тот факт, что основной поток распыленного вещества возвращается на катодный узел распылительной системы, в том числе поступает в объем полого катода (рис. 4.1). Однако необходимо отметить, что в начальный момент работы накопительной системы внутри полого катода находится только плазма инертного газа. В последствии поступающий внутрь полого катода поток распыленного вещества зависит от двух составляющих: диффузионного и дрейфового потоков, которые определяются соответственно градиентами концентрации и потенциалами электрического поля вблизи входного отверстия в полый катод. Следовательно, изменение концентрации распыленных атомов на входе в полый катод можно представить в виде соотношения:

$$\dot{n}_0 \sim (J_s - J_d - J_q) - (J_e - J_p),$$

где J_q – поток, конденсируемый на мишень;

J_d – поток, диффундирующий в полый катод;

J_e – дрейфовый поток, связанный с наличием электрического поля вблизи входного отверстия;

J_p – поток, обусловленный перепадом давления в полном катоде и в области наблюдения n_0 .

В дальнейшем будем считать, что в течении короткого времени ($\sim 10^{-3}$ с) $\dot{n}_0 = 0$, т.е. n_0 принимает постоянное значение и не изменяется во времени.

Для изотропной в температурном и структурном отношении ростовой поверхности получим соотношение, которое определяет изменение температуры ростовой поверхности во времени. Предположим, что все взаимодействующие с ростовой поверхностью частицы плазмы, в среднем, передают энергию $\sim k_B(T_2 - T_1)$, где T_2 и T_1 – температура плазмы и адатомов, соответственно. Тогда, в первом приближении, подводимая в единицу времени к единице ростовой поверхности энергия со стороны плазменного потока определяется соотношением

$$\dot{E}_1 = \theta\chi(T_2 - T_c), \quad (4.7)$$

где $\theta \equiv (T_2 - T_1)/(T_2 - T_c)$ – коэффициент термической аккомодации адатомов (постоянство θ обеспечивается пропорциональностью температур T_c и T_1 температуре T_2);

χ – параметр, определяемый произведением постоянной Больцмана на поток плазмы, действующей на ростовую поверхность.

Скорость подвода энергии к ростовой поверхности за счет полной термической аккомодации сконденсированных атомов определяется выражением:

$$\dot{E}_2 = k_B(T_2 - T_c)J_c. \quad (4.8)$$

При этом конденсируемый поток J_c прямо пропорционален разнице текущей и равновесной концентраций:

$$J_c = \frac{\delta}{\tau}(n - n_e), \quad (4.9)$$

где τ – среднее время движения распыленных атомов по кольцу массопереноса вблизи ростовой поверхности;

δ – средняя длина кольцевой траектории, а отношение δ/τ определяет среднюю скорость конденсируемых атомов.

Отвод энергии от ростовой поверхности к холодильнику 11 (см. рис. 4.1) в единицу времени посредством теплопроводности подложки и конденсата определяется соотношением:

$$\dot{E}_3 = -\frac{\eta_e}{d}(T_c - T_0), \quad (4.10)$$

где T_0 – температура холодильника;

d – суммарная толщина подложки и конденсата;

η_e – эффективный коэффициент теплопроводности двухслойной системы подложка-конденсат.

Учитывая выражения (4.7), (4.8), (4.10), а также теплоемкость ростовой поверхности c , изменение температуры ростовой поверхности во времени определяется уравнением:

$$\dot{T}_c = (\dot{E}_1 + \dot{E}_2 + \dot{E}_3)/c. \quad (4.11)$$

Используя выражения (4.7) – (4.11), можно определить дифференциал изменения температуры ростовой поверхности в развернутом виде:

$$c\dot{T}_c = \left[\left(\chi\theta T_2 + \frac{\eta}{d} T_0 \right) + \frac{k_B n_e \delta}{\tau} T_2 \xi \right] - \left[\left(\chi\theta + \frac{\eta}{d} \right) + \frac{k_B n_e \delta}{\tau} \xi \right] T_c. \quad (4.12)$$

Выражение (4.12) определяет изменение температуры ростовой поверхности в зависимости от технологических параметров процесса конденсации ($P_{\text{Ar}}, P_{\text{w}}$, температура подложки, время конденсации), параметров плазмы (T_2), равновесной концентрации n_e , температуры ростовой поверхности T_c , а также пересыщения ξ .

Необходимо отметить, что изменение концентрации распыленных атомов n над ростовой поверхностью, должно учитывать факт конденсации вещества на всей внутренней поверхности катода площадью S , а также то, что поступление атомов внутрь полого катода осуществляется посредством диффузионного потока J_d через отверстие площадью s , при этом $S > s$. Скорость изменения n будет определяться разностью входящего и выходящего потоков распыленного вещества из области непосредственно прилегающей к ростовой поверхности. При этом вполне обосновано можно считать, что толщина этой области составляет величину $\sim \delta/\pi$. Исходя из этого, скорость изменения концентрации конденсируемых атомов над ростовой поверхностью будет определяться выражением:

$$\dot{n} = \frac{\pi}{\delta} \left(\frac{s}{S} J_d - J_c \right). \quad (4.13)$$

Очевидно, стационарный режим конденсации должен наблюдаться при $\dot{n} = 0$. Тогда, согласно (4.13), для этого случая справедливо равенство:

$$sJ_d = SJ_c.$$

Если $s < S$, будет выполняться неравенство $J_c < J_d$

Диффузионная составляющая осаждаемого потока определяется выражением Онзагера:

$$J_d \cong -\frac{D}{\lambda}(n - n_0), \quad (4.14)$$

где λ – характерное расстояние, на котором концентрация распыленных атомов изменяется от значения n до n_0 (см рис. 4.1), а температурная зависимость коэффициента взаимной диффузии имеет вид $D \sim T_2^{1.5}$ [158].

Согласно (4.1) изменение во времени пересыщения можно представить в следующем виде:

$$\dot{\xi} = \frac{\dot{n}n_e - \dot{n}_e n}{n_e^2}. \quad (4.15)$$

При этом

$$n_e = \frac{A(T_c)}{k_B T_c} \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T_c}\right), \quad (4.16)$$

где $A(T_c) = \exp(\alpha + \beta T_c + \gamma/T_c)$;

α , β и γ – постоянные, характеризующие вещество [166].

Свойственные для летучих веществ малые энергии десорбции повышают n_e , а также позволяют выражение (4.16) разложить в ряд, что снижает чувствительность пересыщения к изменению температуры T_c и упрощает получение стационарного процесса конденсации при более высоких осаждаемых потоках. Подставляя в соотношение (4.15) выражения (4.13), (4.14) и (4.16), можно получить зависимость пересыщения от времени:

$$\dot{\xi} + B(T_c)(1 + \xi)\dot{T}_c = \frac{s}{S} \frac{D}{\lambda \delta} \xi_0 - \left(\frac{1}{\tau} + \frac{s}{S} \frac{D}{\lambda \delta}\right) \xi, \quad (4.17)$$

где $B(T_c) = \beta - \frac{1}{T_c} + \frac{E_d/k_B - \gamma}{T_c^2}$, а $\xi_0 = (n_0 - n_e)/n_e$ определяет пересыщение

на входе в полый катод.

Таким образом, система уравнений (4.12) и (4.17) описывает самосогласованное изменение таких основных параметров системы, как температура ростовой поверхности и пересыщение в процессе самоорганизации условий околоравновесной конденсации. Построение фазовых портретов на основании системы уравнений (4.12) и (4.17) для конкретных материалов, а также полученные экспериментальные результаты подтверждают факт самоорганизации критически малых пересыщений.

4.2 Формирование конденсатов Al и Ti в околоравновесных условиях

4.2.1 Получение высокопористых конденсатов Al. Существующие способы формирования низкоразмерных систем, обладающих высокой пористостью, основаны на достаточно сложных многоступенчатых процессах. В этой связи среди всех известных наиболее используемых технологий следует выделить такие, как компактирование нанопорошков [173], а также химическое травление [174 - 179], а также описаны механизмы и кинетика образования пор различного происхождения [180].

Для получения пористых структур, в случае использовании методов вакуумной конденсации, необходимо обеспечить пространственную селективность закрепления атомов. В условиях критически малых пересыщений удалось реализовать локальный преобладающий рост конденсата, который определяется флуктуациями разности химических потенциалов $\Delta\mu$ атомов в конденсате и окружающей среде. В свою очередь на разность химических потенциалов в системе низкотемпературная плазма – конденсат оказывают влияние два фактора: фокусирующее действие флуктуаций электрического поля вблизи ростовой поверхности, а также ее кривизна и структурное состояние. При этом усиление полевой селективности будет наблюдаться в тех случаях, когда поверхность роста имеет сложную морфологию и находится под отрицательным потенциалом, т.е. потенциалом полого катода и подложки равны, а большинство осаждаемых атомов

ионизировано. Следовательно, проявление структурной селективности определяется структурно-морфологическим состоянием ростовой поверхности, в том числе и эффектом Гиббса-Томсона, а полевой – флуктуациями напряженности электрического поля над выступающими частями поверхности конденсата. Очевидно, эти два вида селективных процессов взаимосвязаны.

Используя интерполяцию экспериментальных данных [166, 181] удалось определить постоянные, характеризующие вещество в уравнении (4.16). Для Al они принимают следующие значения: $\alpha = 0.0127$, $\beta = 48477.893$ и $\gamma = 52.4508$. Используя полученные данные построены фазовые портреты (см. рис. 4.2, а), анализ которых позволил установить то, что независимо от начальных условий (пересыщение и температура ростовой поверхности) происходит самоорганизация критически малых пересыщений.

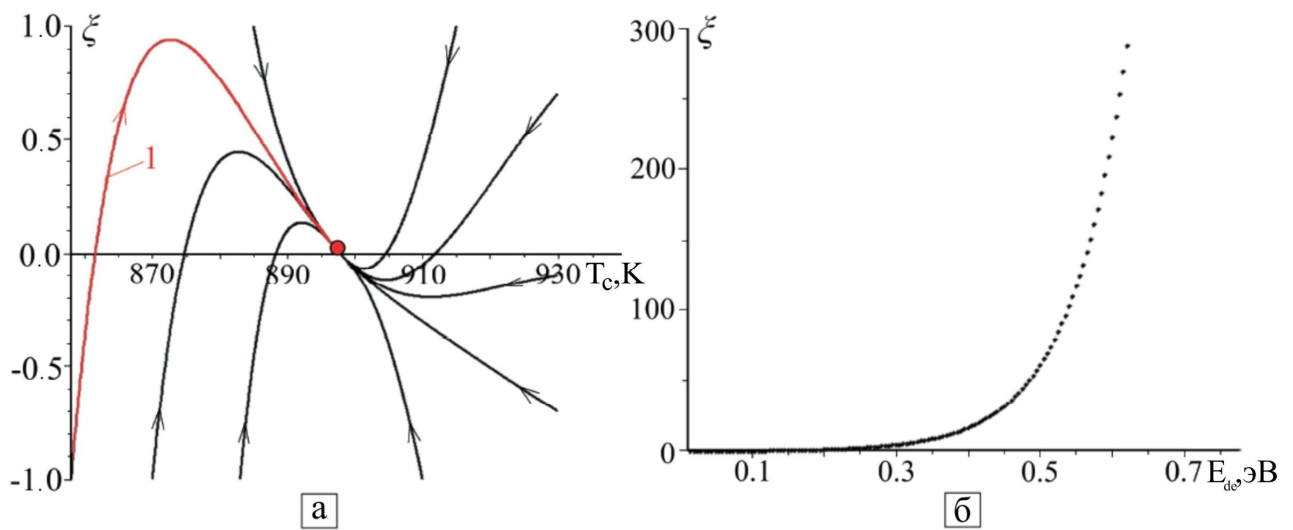


Рис. 4.2. Фазовый портрет (а), описывающий изменение пересыщения и температуры во времени, построен на основании системы уравнений (4.12) и (4.17) и зависимость пересыщения от энергии десорбции (б)

Из анализа фазового портрета следует, что наличие особой точки (рис. 4.2, а) указывает на пребывание системы в одном устойчивом состоянии неограниченное количество времени. На основании расчетов пересыщения при

использовании различных энергий десорбции в системе уравнений (4.12) и (4.17) установлено, что следствием уменьшения эффективной энергии десорбции является приближение системы плазма – конденсат к термодинамическому равновесию (рис. 4.2, б).

Для подтверждения допущенных предположений нами проведена серия экспериментов по конденсации Al. Осаждение Al выполнялась на фасетированные сколы (001) KCl в высокочистой среде аргона. Парциальное давление химически активных газов составляло $\sim 10^{-7} - 8 \cdot 10^{-8}$ Па [153].

Первая серия экспериментов посвящалась изучению структуры и фазового состава конденсатов алюминия на начальном этапе их формирования при давлениях аргона 2.5 – 4 Па и мощности разряда не более 5.8 Вт. Исследования полученных образцов, с помощью просвечивающей электронной микроскопии и дифракции быстрых электронов указывают на зарождение конденсата равномерно по всей поверхности кристаллической подложки. Результаты исследований показали, что прохождение коалиценции сверхкритических зародышей, а также рекристаллизационные процессы в результате разогрева тонких пленок интенсивным электронным пучком непосредственно в просвечивающем электронном микроскопе не наблюдаются (рис. 4.3, а).

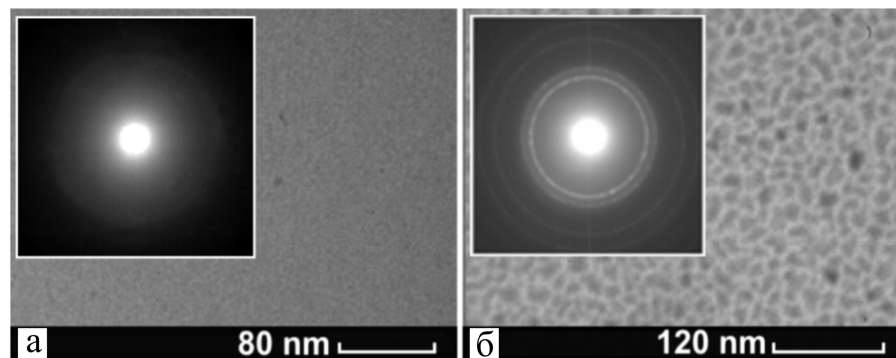


Рис. 4.3. Начальный этап зарождения и роста конденсата Al при $P_w = 5.8$ Вт и $P_{Ar} = 3$ Па. Время осаждения: а – 60 с; б – 80 с

По-видимому, это свидетельствуют о конденсации вещества исключительно на анионных вакансиях Cl^- , значительное количество которых появляется при облучении (001) KCl потоком плазмы [39]. По-видимому, пара конденсируемый атом-вакансия становится настолько устойчивой, что может рассматриваться как закритический зародыш новой фазы. Значительная концентрация анионных вакансий превращает атомно-гладкую поверхность в атомно-шероховатую. Образование системы дефектов на поверхности KCl стимулировало переход от механизмов зарождения Фольмера-Вобера к механизмам, подобным Странски-Крастанова или Франка – Ван дер Мерве. Конденсация адатомов на атомно-шероховатой поверхности, а также различие в параметрах решетки KCl и Al , приводит к повторному формированию атомно-шероховатой ростовой поверхности [182] и, как следствие, к образованию слабоупорядоченной структуры. Очевидно, что увеличение толщины слоев способствует формированию более равновесных форм конденсатов, что проявляется в переходе к ускоренному росту кристаллов увеличенных размеров (рис. 4.3, б). Следует отметить, что на последующих этапах конденсации (рис. 4.4) тенденция укрупнения отдельных кристаллов сохраняется и является признаком проявления структурной селективности.

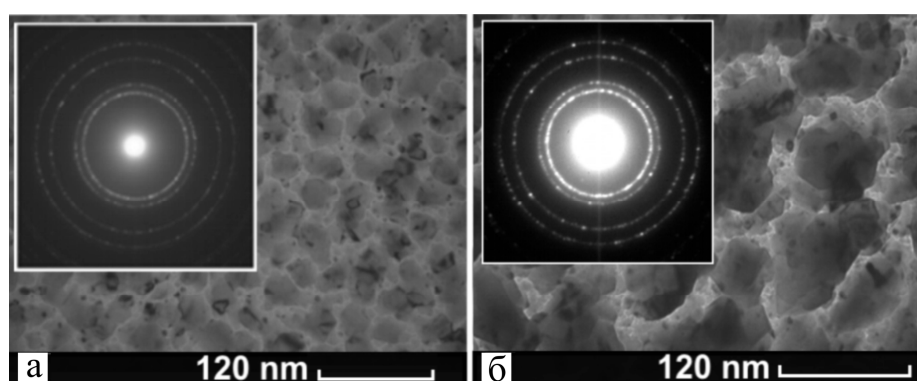


Рис. 4.4. Начальный этап зарождения и роста конденсата Al при $P_w=5.8$ Вт и $P_{\text{Ar}}=3$ Па. Время осаждения: а – 150 с; б – 300 с

Увеличение времени осаждения при неизменных прочих технологических параметрах способствует дальнейшему усилению пространственно распределенной селективности наращивания конденсата. Так, на основании РЭМ-исследований установлено, что на поверхности базового слоя наблюдается переход к избирательному росту отдельных ограниченных кристаллов (рис. 4.5).

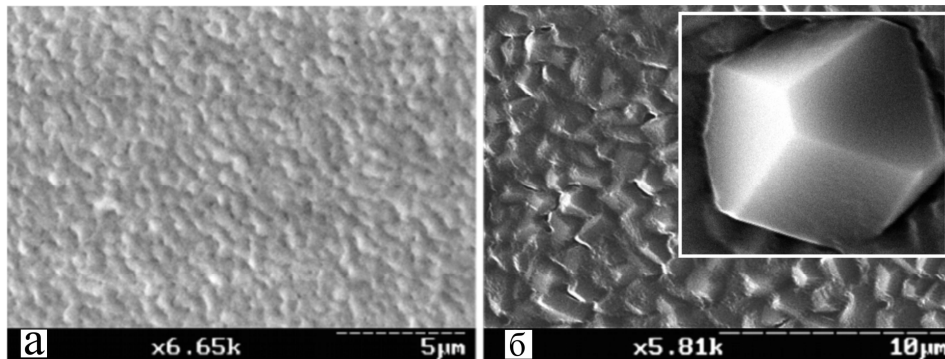


Рис. 4.5. Морфология поверхности конденсатов Al полученных при $P_w = 5.8$ Вт и $P_{Ar} = 3$ Па. Время осаждения: а – 0.5 часа; б – 2 часа

Очевидно, опережающий рост отдельных ограниченных кристаллов обусловлен высокой энергией химических связей атомов, находящихся в положении полукристалла с конденсатом [39]. Как установлено в работах [129, 183], для ГЦК решетки вероятность роста ограниченных кристаллов увеличивается при выполнении условия:

$$E_{hn} > \dots > E_{h2} > E_{h1} > E_{(210)} > E_{c1} > E_{(531)} > \dots > E_{(hkl)}, \quad (4.18)$$

где E_{hn} и $E_{(hkl)}$ – наборы численных значений энергий химических связей для атомов, находящихся, соответственно, на атомно-шероховатой поверхности и в положении полукристалла на плоскости (hkl);

E_{c1} – критическая энергия химических связей, ниже численного значения которой закрепления атомов на ростовой поверхности является маловероятным.

Известно, что основную роль в формировании габитусов ГЦК-кристаллов при образовании кристаллов в околоравновесных условиях выполняет энергия $E_{(210)}$ [39]. Последнее утверждение основано на том, что при закреплении атомов в положении полукристалла на плоскости (210) реализуются наиболее прочные химические связи (см. условие (4.18)).

При длительной конденсации выступающие над ростовой поверхностью участки конденсата представляют собой области, над которыми наблюдается повышенная напряженность электрического поля. Это определяет переход к преобладанию полевой селективности над структурной (рис. 4.6, а).

На определенном этапе “вытягивания” кристаллов электрическим полем происходит их взаимный контакт, и, как следствие, возникают области ростовой поверхности с отрицательной кривизной (см. рис. 4.6, б). Одновременно с происходящими при этом изменениями в морфологии поверхности наблюдается переход от послойного роста кристаллов к нормальному, т.е. к встраиванию атомов на атомно-шероховатой поверхности.

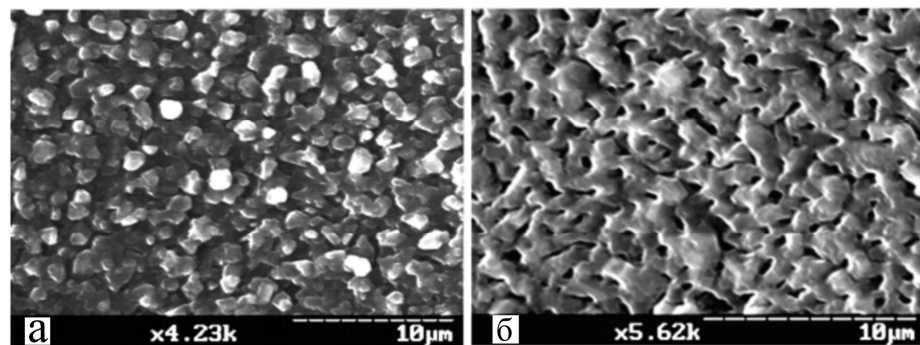


Рис. 4.6. Морфология поверхности конденсатов Al полученных при $P_w = 5.8$ Вт и $P_{Ag} = 3$ Па. Время осаждения: а – 4 часа; б – 5 часов

Подобный механизм поатомной застройки проявляется в постепенном размывании кристаллической огранки (см. рис. 4.5, а) и вытекает из условия предельного снижения пересыщения [125, 133]:

$$E_{hn} > \dots > E_{h2} > E_{h1} > E_{c2} > E_{(210)} > E_{(531)} > \dots > E_{(111)}.$$

Такая смена механизма структурообразования также сопровождается обращением в ноль линейной свободной энергии моноступеньки роста на плоскости (210) [36], а реализация структур в окрестности этого перехода возможна только при высокой стационарности процесса.

Согласно соотношению Херринга разность химических потенциалов $\Delta\mu$ атомов в окружающей среде и конденсате определяется соотношением (4.5). Для упрощенной структурно изотропной модели, характерной для атомно-шероховатой поверхности $\frac{\partial^2 \alpha_s}{\partial \beta_1^2} = 0$ и $\frac{\partial^2 \alpha_s}{\partial \beta_2^2} = 0$, что, согласно (3.5), приводит к росту пересыщения в областях отрицательной кривизны. По этим причинам наблюдается переориентация ограниченного конденсируемого потока в области с повышенной отрицательной кривизной поверхности. Следовательно, преимущественная “застройка” конденсата в этом случае происходит в направлении, параллельном поверхности подложки. По этой причине дальнейшее наращивание конденсата приводит к постепенному зарастанию образовавшихся округлых отверстий (см. рис. 4.7).

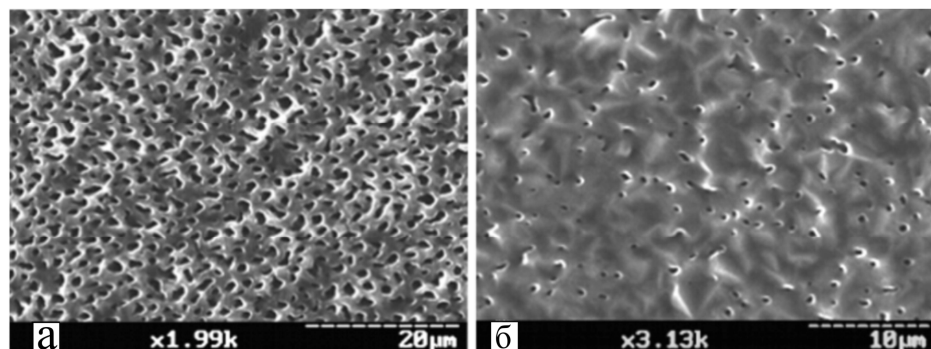


Рис. 4.7. Морфология поверхности конденсатов Al, полученных при $P_w = 5.8$ Вт и $P_{Ar} = 3$ Па. Время осаждения: а – 7 часов; б – 9 часов

Поскольку по мере зарастания отверстий количество вещества, которое израсходуется на этот процесс стремиться к минимуму, пересыщение за пределами влияния отверстий возрастает. В свою очередь увеличение пересыщения способствует обратному переходу от атомно-шероховатой поверхности к атомно-гладкой на основании условия (4.18), что проявляет себя в появлении на поверхности роста огранки (см. рис. 4.7, б).

Следовательно, внутренняя часть конденсата должна содержать значительное количество пор. Сопоставление структур конденсатов, полученных при различных временных условиях осаждения рис. 4.5, б и 4.7, б, свидетельствует о цикличности процесса роста. Поэтому необходимо отметить, что появление цикличности в нашем случае является вполне предсказуемым результатом, поскольку она основана на периодичности изменения технологических условий конденсации в окрестности равновесия.

Вследствие такого механизма формирования конденсата его поверхность содержит значительное количество пор, что подтверждается экспериментальными данными, поэтому внутреннее строение конденсата также должно состоять из пор. С целью подтверждения этого предположения получены слои при среднем давлении рабочего газа ~ 7 Па и времени конденсации 60 часов.

Исследования излома конденсата алюминия полностью подтвердило присутствие развитой системы пор в его внутренней части (рис. 4.8, а).

Необходимо отметить, что форма большинства пор представляет собой эллипсоиды вращения. Подобные округлые формы являются следствием перестройки поверхности пор, изначально имеющих произвольную форму. Подобные процессы связаны с минимизацией поверхностной энергии пор, которая происходит при разогреве сформированного пористого слоя контактирующей с ним плазмой.

Для объяснения механизма перестройки поверхности пор рассмотрим параллельное поверхности подложки сечение поры, имеющее выступы и углубления. С целью упрощения математических выкладок, будем считать, что

основу сечения составляет окружность с радиусом R_p , а линейные размеры углублений и выступов представляют собой фрагменты полуэллипсов с большими и малыми полуосями a_p, b_p, c_p, d_p (рис. 4.9).

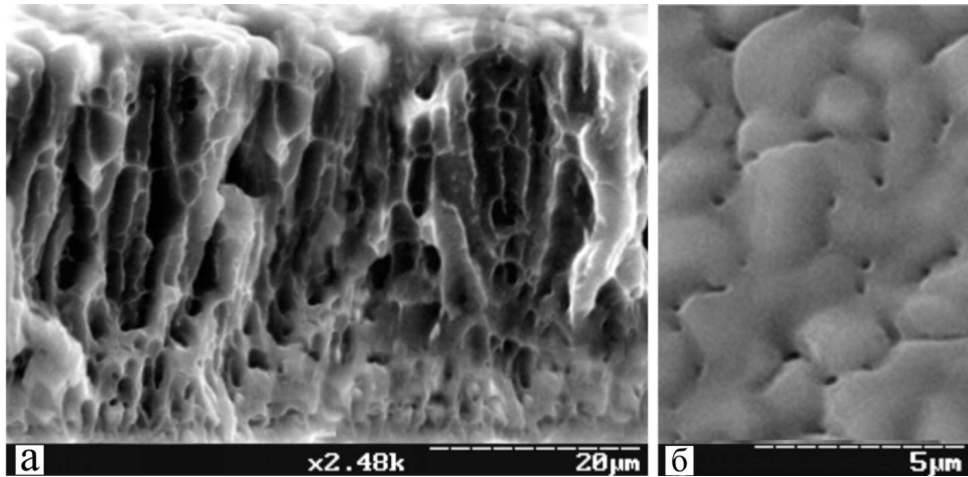


Рис. 4.8. Структура конденсата Al. Время осаждения – 60 часов, $P_w = 6$ Вт, $P_{Ar} = 3 - 15$ Па: а – излом конденсата; б – морфология ростовой поверхности на завершающем этапе роста конденсата

Анализируя форму пор (рис.4.8, а), можно сделать предположение о том, что их внутренняя поверхность атомно-шероховатая. Следовательно, внутренняя поверхность пор в структурном и температурном отношении изотропна. На основании сделанных упрощений баланс конденсирующегося и испаряющегося вещества вблизи сечения единичной толщины можно представить в виде следующего выражения:

$$(2\pi R_p - 2b_p - 2d_p) \dot{R}_p + 0.5\pi b_p \dot{a}_p + 0.5\pi d_p \dot{c}_p = 0, \quad (4.19)$$

где R_p – внутренний радиус поры.

Соотношение (4.19), представляет собой упрощенный вариант баланса вещества, поскольку в нем не учтены процессы конденсации или испарения в областях сочленения эллиптических сечений с основным сечением в виде

окружности (рис 4.9). Такие упрощения допустимы, поскольку они, как показывают экспериментальные данные, не влияют на конечную форму поры.

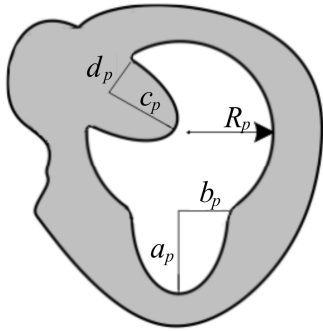


Рис. 4.9. Осевое сечение поры

Исходя из этого, малые полуоси b_p и d_p не будут изменять свои значения с течением времени. Поэтому, можно считать, что скорость нормального роста будет пропорциональна $\Delta\mu$. Тогда, учитывая структурную изотропность внутренней поверхности пор, а также принимая во внимание соотношение (3.5) для изотропной в структурном отношении поверхности поры, скорости изменения R_p , a_p и c_p

определяются как:

$$\dot{R}_p = -L'\alpha\Omega_c \frac{1}{R_p}, \quad (4.20)$$

$$\dot{a} = -L'\alpha\Omega_c \frac{a_p}{b_p^2}, \quad (4.21)$$

$$\dot{c} = -L'\alpha\Omega_c \frac{c_p}{d_p^2}, \quad (4.22)$$

где L' – коэффициент, указывающий на пропорциональность скорости наращивания конденсата разности химических потенциалов;

α – удельная свободная поверхностная энергия межфазной границы.

Используя уравнения (4.19) – (4.22), можно получить систему дифференциальных уравнений, описывающих кинетику изменения поверхности поры во времени:

$$\dot{a}_p = -L'\alpha\Omega_c \left(\frac{4}{\pi b_p} (\pi R_p - b_p - d_p) \frac{1}{R_p} - \frac{c_p}{d_p} \right) \frac{a_p}{|a_p|}, \quad (4.23)$$

$$\dot{c}_p = -L'\alpha\Omega_c \left(\frac{4}{\pi b_p} (\pi R_p - b_p - d_p) \frac{1}{R_p} - \frac{a_p}{b_p} \right) \frac{c_p}{|c_p|}, \quad (4.24)$$

$$\dot{R}_p = -L'\alpha\Omega_c \frac{\pi}{4(\pi R_p - b_p - d_p)} \left(-\frac{c_p}{d_p^2} - \frac{a_p}{b_p^2} \right). \quad (4.25)$$

В приведенной системе уравнений (4.23) – (4.25) учтено то обстоятельство, что большая полуось a_p вогнутой эллиптической поверхности имеет отрицательный знак, а при наращивании вещества на основную поверхность поры ее радиус R_p уменьшается. Кроме этого, система уравнений содержит множители $a_p/|a_p|$ и $c_p/|c_p|$, которые учитывают изменение знака переменных при переходе через нулевую точку. Введение дополнительных коэффициентов позволило получить адекватную математическую модель, которая описывает трансформацию внутренней поверхности поры в условиях ее значительного разогрева плазменным потоком.

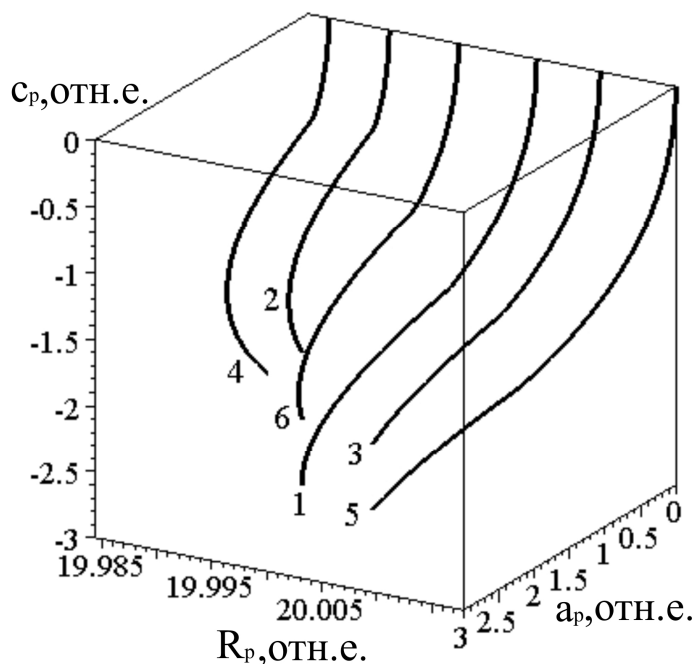


Рис. 4.10. Изменение основных параметров сечения поры при различных начальных условиях:

- 1 – $a_p = 2.5$, $c_p = -2.5$, $R_p = 20$;
- 2 – $a_p = 2.5$, $c_p = -1.5$, $R_p = 20$;
- 3 – $a_p = 1.5$, $c_p = -2.5$, $R_p = 20$;
- 4 – $a_p = 3.0$, $c_p = -1.5$, $R_p = 20$;
- 5 – $a_p = 1.5$, $c_p = -3.0$, $R_p = 20$;
- 6 – $a_p = 2.5$, $c_p = -2.0$, $R_p = 20$

На основании системы уравнений (4.23) - (4.25) в трехмерном пространстве построены фазовые портреты при различных начальных условиях (рис. 4.10), анализ которых позволил установить, что:

1. Независимо от начальных условий сечение поры, перпендикулярное поверхности подложки, принимает форму окружности.
2. При выполнении условия $\pi b_p a_p > \pi d_p c_p$ происходит закономерное снижение R_p и наоборот, если $\pi b_p a_p < \pi d_p c_p$ внутренний радиус поры увеличивается. Этот результат свидетельствует о правильном учете баланса вещества внутри поры.

4.2.2 Формирование пористых систем Ti. Ранее нами установлено [172], что в накопительных системах плазма-конденсат, которые также используются для получения слоев титана, нелинейная взаимозависимость основных технологических параметров – пересыщения ζ и температуры ростовой поверхности T_c в процессе самоорганизации описывается системой уравнений (4.12) и (4.17). С целью описания технологического процесса конденсации титана, построены соответствующие системе уравнений (4.12) и (4.17) фазовые портреты, в которых учтены толщина и теплопроводность подложек из стекла (рис. 4.11, а) и сколов (001) KCl (рис. 4.11, б), а также термодинамические параметры Ti, определенные из экспериментальных данных. Установлено, что координаты особых точек на фазовых портретах (рис. 4.11) не зависят от начальных условий и подтверждают самоорганизацию критически малых стационарных пресыщений. Анализа фазовых портретов показал, что конденсация Ti на подложки из стекла происходит в более близких к равновесным условиям, чем при конденсации на KCl. По-видимому, это связано с более интенсивным отводом тепловой энергии от ростовой поверхности конденсата на подложке из KCl вследствие более высокой ее теплопроводности.

Также необходимо отметить, что при построении фазовых портретов в соотношении (4.16) использовались следующие рассчитанные константы для

титана ($\alpha = 0.0127$, $\beta = 48477.893$ и $\gamma = 52.4508$). Оценка параметра χ (см. систему уравнений (4.12) и (4.17)) производилась на основании предположения о том, что в силу отрицательной кривизны полого катода напряженность электрического поля возле ростовой поверхности принимает малые значения [142]. По этой причине подвод энергии к ростовой поверхности происходит при воздействии на нее потока частиц плазмы, в условиях пренебрежимо малого ускорения ионов электрическим полем.

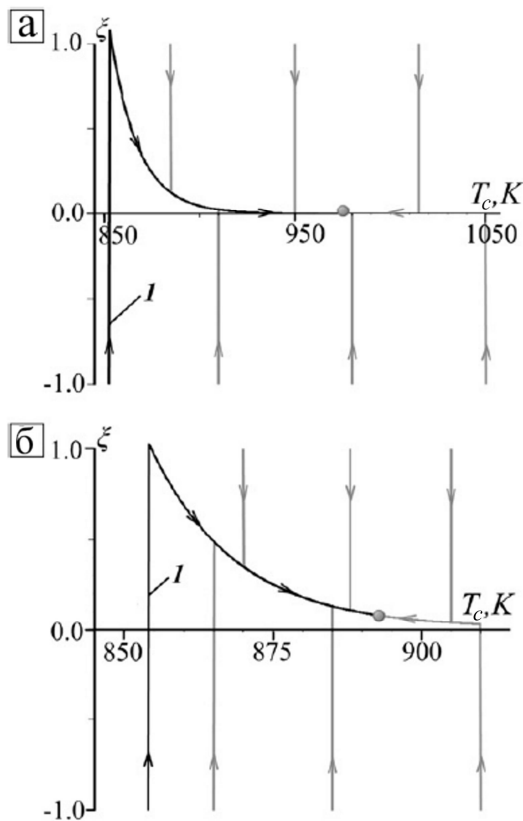


Рис. 4.11. Фазовые портреты, представляющие решения уравнений (4.12) и (4.17) при использовании физических параметров для подложек из стекла (а) и сколов КСl (б), а также следующих численных значений параметров системы: $s/S = 1/2$, $D = 10^5 \text{ см}^2\text{с}^{-1}$, $E = 1,6304 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} = 0,1019 \text{ эВ}$, $d = 0,1 \text{ см}$, $\lambda = 0,01 \text{ м}$, $\delta = 0,001 \text{ м}$, $\tau = 10^{-6} \text{ с}$, $n_0 = 10^8 \text{ м}^{-3} = 10^2 \text{ см}^{-3}$, $\theta = 0,95$, $\chi = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, $T_2 = 6000 \text{ К}$, $T_0 = 300 \text{ К}$, $c = 3 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2} \text{ К}^{-1}$, $\eta = 6 \cdot 10^{-3} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \text{ К}^{-1}$ (ситалла). Критические точки – для стекла: $T_c = 963 \text{ К}$, $\xi = 8,4 \cdot 10^{-4}$; для КСl: $T_c = 893 \text{ К}$, $\xi = 7,9 \cdot 10^{-2}$

При этом можно считать, что давление плазмы внутри полого катода примерно соответствует давлению аргона P_{Ar} в вакуумной камере. Если считать плазму идеальным газом, то ее давление внутри полого катода $P_p = n_p k_B T_2 = P_{Ar}$ (n_p – суммарная концентрация атомов и ионов плазмы), а $\chi \approx V_p P_{Ar} / T_2 = 95$ [размерность в метрах] (V_p – средняя скорость движения атомов и ионов плазмы).

Отметим, что при изменении мощности, подводимой к распылительной системе P_w и (или) давления рабочего газа P_{Ar} в рабочей камере происходит

изменение параметров плазмы и скорости распыления вещества. По-видимому, это определяет самосогласованное изменение всех, за исключением геометрических, параметров системы.

Установление закономерностей подобных взаимозависимых изменений представляет собой чрезвычайно сложную задачу. Проведенные эксперименты по конденсации титана свидетельствуют о том, что при изменении P_{Ar} и P_w в определенном интервале можно получить одинаковую структуру конденсатов. По-видимому, это объясняется тем, что для титана итоговый результат самосогласованных изменений технологических параметров не оказывает существенное влияние на пересыщение. Например, повышение мощности разряда приводит к одновременному увеличению n и T_c , а также к уменьшению эффективной энергии десорбции, что, согласно уравнениям (4.1) и (4.16) способствует стабилизации значения пересыщения на определенном уровне. По этой причине для получения различных пересыщений использовались подложки из стекла и сколов (001) KCl. Эти типы подложек обладают различной теплопроводностью, что согласно представленным на рис. 4.11 фазовым портретам позволяет конденсировать титан при различных пересыщениях, используя одинаковые прочие технологические параметры (P_{Ar} и P_w).

Поскольку титан при конденсации проявляет высокую химическую активность, в работе уделено особое внимание минимизации парциальных давлений химически активных остаточных газов. Необходимая чистота рабочего газа, в качестве которого использовался Ar, достигалась за счет предварительного и продолжительного (~ 30 часов) распыления титана непосредственно в рабочей камере двумя дополнительными магнетронами [153]. Очистка Ar не прекращалась в течение всего технологического процесса, что позволило проводить конденсацию титана при суммарном парциальном давлении химически активных газов не более $\sim 10^{-7} - 8 \cdot 10^{-8}$ Па.

На основании ПЭМ-исследований установлено, что при $P_{Ar} = 3 - 22$ Па и $P_w = 5.1 - 7$ Вт начальный этап формирования конденсатов на сколах (001) KCl

и стеклянных подложках происходит в виде одинаковых структур. Они имеют мелкодисперсное непористое строение (рис. 4.12). Анализ электронограмм свидетельствует о присутствии в конденсатах α -Ti с ГПУ-решеткой (рис. 4.12).

Подобные механизмы структурообразования на сколах KCl и стекле обусловлены относительно большими для обоих случаев начальными пересыщениями. Этот вывод следует из особенностей изменений наиболее реальных фазовых траекторий, обозначенных на рис. 4.11 а, б цифрами 1. Анализ фазовых траекторий 1 рис. 4.11 показывает, что в начальный момент времени работы устройства накопление распыленного вещества над ростовой поверхностью опережает ее разогрев. Эти процессы способствуют кратковременному повышению начального пересыщения. При этих условиях конденсации структура поверхности подложки не влияет на механизм зарождения конденсатов.

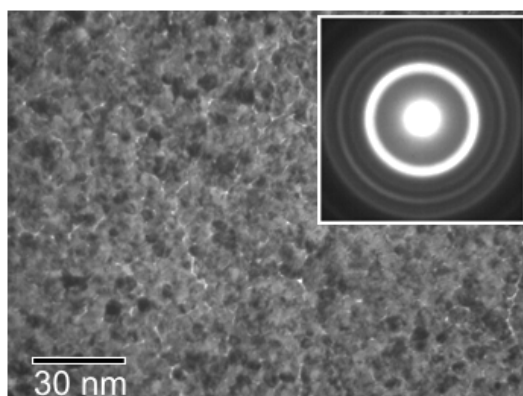


Рис. 4.12. Микроструктура и электронограмма конденсатов Ti. Время осаждения 300 с

Известно [184, 185], что эпитаксиальный рост конденсатов наблюдается в том случае, когда температура конденсации превышает некоторое критическое значение, а осаждаемые потоки достаточно слабы. В случае высоких пересыщений, как правило, образуется поликристаллические мелкодисперсные структуры независимо от типа подложек и их структуры [77].

Рассмотрим механизмы структурообразования пористых низкоразмерных систем на стеклянных подложках, которые наблюдаются при достаточно продолжительной конденсации Ti в условиях самоорганизации критически малых стационарных пересыщений. РЭМ-исследования позволили выявить зарождение на базовом непористом слое скоплений слабо связанных между собой кластеров округлой формы (рис. 4.13, а).

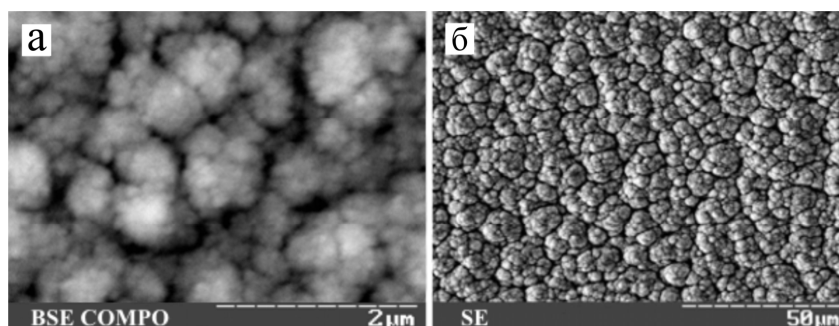


Рис. 4.13. РЭМ-исследования поверхности конденсатов Ti , полученных при $P_{Ar} = 10$ Па и $P_w = 5.8$ Вт: а – режим регистрации отраженных электронов, время осаждения 2 час; б – режим регистрации вторичных электронов, время осаждения – 9 час

Известно, что атомно-гладкая ростовая поверхность всегда состоит из определенной кристаллографической плоскости, а шарообразные формы кристаллов (рис. 4.13, рис. 4.14) свидетельствуют об атомно-шероховатом строении ростовой поверхности. Доказательство такого строения поверхности, состоящей из округлых кристаллов, получено на основании АСМ исследований в работе [186].

Наряду с этим, атомно-шероховатая поверхность всегда содержит достаточное количество активных центров, которые равномерно расположены по всей поверхности.

На этих активных центрах атомы образуют химические связи, энергия которых может превышать энергию химических связей атомов, находящихся в положении полукристалла на атомно-гладкой поверхности. Встраивание

атомов в эти активные центры приводит к нормальному и равномерному во всех направлениях росту кристаллов [39].

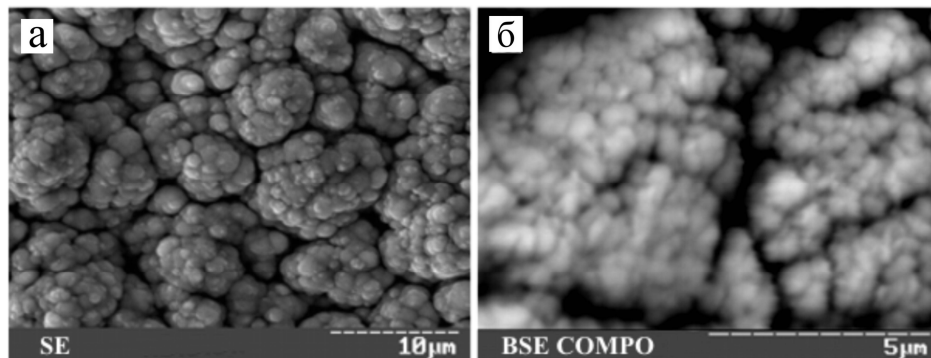


Рис. 4.14. РЭМ-исследования поверхности конденсатов Ti, полученных при $P_{Ar}=10$ Па и $P_w=5.8$ Вт, время осаждения 9 час: а – режим регистрации вторичных электронов; б – режим регистрации отраженных электронов

Определенный интерес представляет сравнительный анализ свободной энергии двух кристаллов одинакового объема, причем один из кристаллов имеет шаровидную форму, а другой – кристаллическую огранку. Тогда, свыше некоторого критического объема свободная энергия ограненных кристаллов будет выше свободной энергии округлых кристаллов. Это экспериментально и теоретически показано в работе [187], в которой изучалась кинетика роста ограненных и куполообразных кристаллов германия на подложке из кремния. Авторами работы [187] установлено, что ограненные кристаллы менее устойчивы и со временем распадаются, а куполообразные кристаллы продолжают расти. С одной стороны, это связано, с тем, что площадь ограненного кристалла существенно больше, чем площадь кристалла сферической формы того же объема. С другой стороны, неустойчивость кристаллов с огранкой определяется повышенным количеством разорванных химических связей на их ребрах и вершинах.

Для того, чтобы организовать предельную минимизацию свободной энергии кристалла и соответственно смену тангенциального роста кристаллов с

атомно-гладкой поверхности на нормальный рост кристаллов с атомно-шероховатой поверхностью, необходимо реализовать околоравновесные условия конденсации. Так, при переходе от атомно-гладкой к атомно-шероховатой поверхности, например, вследствие повышения температуры ростовой поверхности, многие атомы покидают торец ступени, оставляя на ней изломы. При этом покинувшие моноступени атомы, как правило, остаются на локальном участке атомно-гладкой поверхности. В результате подобных процессов моноступень размывается, что приводит к формированию атомно-шероховатой поверхности. Размытия моноступени, определяет снижение ее линейной свободной энергии α_i за счет повышения энтропии. Следует подчеркнуть, что в этом случае речь идет только о линейной свободной энергии моноступени, а не о полной свободной энергии всей атомно-шероховатой поверхности. В общем случае линейную свободную энергию моноступени можно представить в виде соотношения:

$$\alpha_i = U_i - T_c S_e, \quad (4.26)$$

здесь U_i – полная энергия ступени;

S_e – энтропия.

Принято считать [39], что переход от атомно-гладкой к атомно-шероховатой поверхности происходит в момент обращения в ноль α_i . Очевидно, такой процесс возможен, если энтропийная и энергетическая составляющие в уравнении (4.26) соизмеримы. Развернутое соотношение (4.26) имеет следующий вид [39]:

$$\alpha_i = n_c \Delta E_i - n_c k_B T_c \ln \left(1 + 2 \exp \left(\frac{\Delta E_i}{k_B T_c} \right) \right), \quad (4.27)$$

где ΔE_i – увеличение энергии при появлении на моноступени одного излома (это увеличение пропорционально энергии химических связей);

n_c – суммарное число некомпенсированных связей на единицу длины атомно-гладкой ступени.

Согласно (4.27) обращение в ноль α_i возможно при повышении T_c и снижении ΔE_i до эффективного значения, что является следствием воздействия на ростовую поверхность плазмы и низкой теплопроводности стекла. Следовательно, переход к атомно-шероховатой поверхности возможен только в окрестности равновесия и должен сопровождаться снижением химического потенциала. Это предположение подтверждается в работе [187], авторами которой показано, что при одинаковых объемах химический потенциал куполообразных кристаллов меньше химического потенциала ограниченных кристаллов.

Как уже отмечалось выше (см. раздел 3.1), классический вариант коалесценции двух соприкасающихся островков на поверхности подложки в условиях их околоравновесного формирования исключается [9, 188]. Поэтому область сращивания двух близко расположенных кластеров с преобладающей отрицательной кривизной может представлять собой совокупность энергетически выгодных для конденсации активных центров, на которые фокусируются конденсируемые потоки ионнороспыленного вещества.

Такая переориентация ограниченных конденсируемых потоков приводит к стабилизации формы и размеров кластеров. При этом в области сращивания кластеров возможны два варианта самосборки [9]. Первый из них связан с тем, что при конденсации наблюдается постепенное утолщение связывающего кластеры перешейка.

Реализация второго варианта заключается в том, что на образовавшихся активных центрах происходит вторичное зародышеобразование. При этом, одновременная реализация этих двух вариантов на различных участках ростовой поверхности сопровождается образованием пор при одновременном усилении полевой селективности.

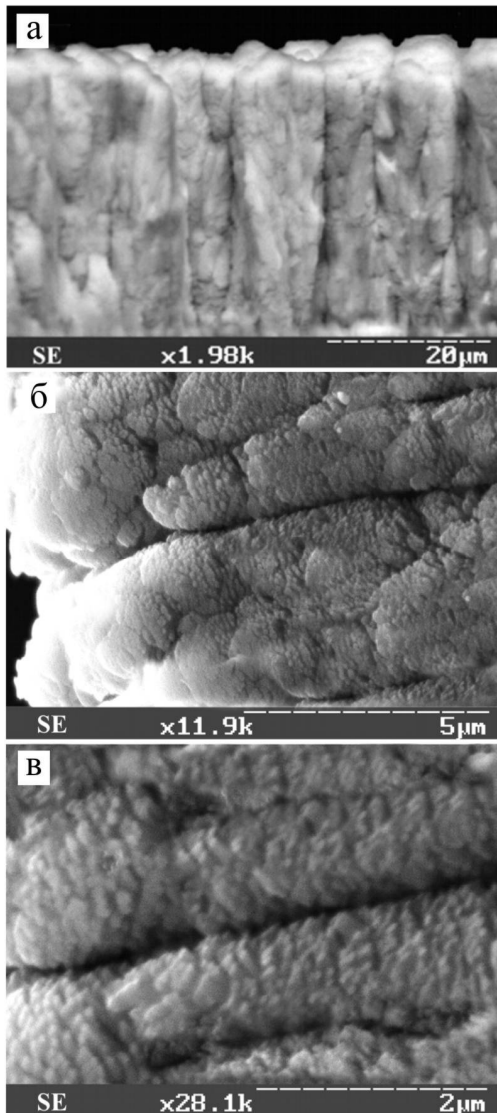


Рис. 4.15. Структура поверхности поперечного излома конденсата Ti при различных увеличениях. Изображения

получены при регистрации вторичных электронов в РЭМ. Время осаждения 9 часов, $P_{Ar} = 10$ Па и $P_w = 5.8$ Вт

теоретическое подтверждение фрактального строения конденсатов Ti , структура которых представлена рис. 4.13, 4.14 и 4.15.

Этот вывод подтверждается структурой конденсатов, представленных на рис. 4.13 и 4.14. Так, исследования поверхности этих слоев с использованием различных увеличений и режимов работы РЭМ свидетельствуют о том, что по мере продолжения конденсации изменяется масштаб структурных образований при сохранении общего характера морфологии ростовой поверхности (см. рис. 4.13 и 4.14). Наряду с этим сравнительный анализ структуры поверхности конденсатов при различных увеличениях (см. рис. 4.13 и 4.14) позволяет выявить особенности ее строения, напоминающие принцип самоподобия фракталов.

В некотором приближении сделанное предположение подтверждается строением поперечных изломов этих слоев. Представленные на рис. 4.15 изображения изломов при разных увеличениях свидетельствуют о том, что они также состоят из слабо связанных между собой наноразмерных кластеров, которые объединены в более крупные структурные элементы. Также необходимо отметить, что авторами работы [169] получено

Анализ химического состава пленок Ti позволяет утверждать, что в пределах относительной чувствительности рентгеновского энерго-дисперсного микроанализа, составляющей 0.08 %, примеси в слоях титана нами не обнаружены (рис. А.1).

На основании рентгеноструктурных исследований слоев титана и сравнительного анализа интенсивностей дифракционных максимумов с литературными данными (см. табл. 4.1 и рис. А.2) нами установлено, что, независимо от материала подложки, наблюдается текстура зарождения при которой (100) Ti параллельна поверхности подложки.

Таблица 4.1

Расчет рентгенограммы от пленки Ti (рис. А.2) и литературные данные для массивного Ti

№ п/п	Экспериментальные данные		Литературные данные [189]		
	I	d_{hkl} , нм	I	d_{hkl} , нм	hkl
1.	100	0.2559	25	0.25550	(100)
2.	18	0.2347	30	0.23410	(002)
3.	7	0.2248	100	0.22430	(101)
4.	5	0.1728	13	0.17262	(102)
5.	-	-	11	0.14753	(110)
6.	6	0.1332	11	0.13320	(103)
7.	1	0.1277	1	0.12776	(200)

Рассмотрим механизмы структурообразования конденсатов Ti на сколах KCl. Ранее нами отмечено, что начальный этап конденсации на сколах KCl принципиально не отличается от начального этапа структурообразования слоев на стекле. Однако, дальнейший рост конденсата на KCl носит качественно иной

характер, связанный с переходом к послойному росту ограниченных слабосвязанных микрокристаллов, имеющих, как правило, одинаковые габитусы (см. рис. Б.1).

Установлено, что с увеличением продолжительности технологического процесса наблюдается повторное зародышеобразование, что определяет формирование трехмерной пористой структуры в виде нагромождения слабо связанных микрокристаллов, о чем свидетельствует также микроструктура поперечного излома (рис. Б.2). Такой механизм формирования конденсата полностью подтверждается экспериментальными данными.

Такие изменения в самосборке определяются снижением температуры ростовой поверхности и соответствующим повышением пересыщения ξ , значения которого ранее нами были установлены при построении фазовых портретов для двух типов подложек (см. рис. 4.11).

Следовательно, переход от атомно-шероховатой к атомно-гладкой ростовой поверхности при смене подложек объясняется переходом от нормального к послойному росту кристаллов.

Для атомов, находящихся в положении полукристалла на кристаллографической плоскости (hkl) , соответствующая энергия химических связей $E_{(hkl)}$ будет пропорциональна количеству соседних атомов первого, второго и третьего порядков (Z_1 , Z_2 и Z_3) (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Значения Z_1 , Z_2 и Z_3 для различных граней ГПУ–кристалла [39]

Плоскость	(001)	(100)	(012)	(101)	(110)
Z_1, Z_2, Z_3	3, 3, 1	4, 4, 0	4, 2, 1	5, 2, 0	5, 2, 1

Согласно табл. 4.2 $E_{(hkl)}$ принимают максимальные значения на кристаллографических плоскостях типа (101) или (110). Следовательно, вблизи равновесия указанные типы кристаллографических плоскостей должны быть

базовыми при формировании конденсата. Это предположение подтверждается идентичностью габитусов кристаллов, полученных при самосборке (см. рис. Б.1) и на основании модельных представлений (см. рис. 4.16).

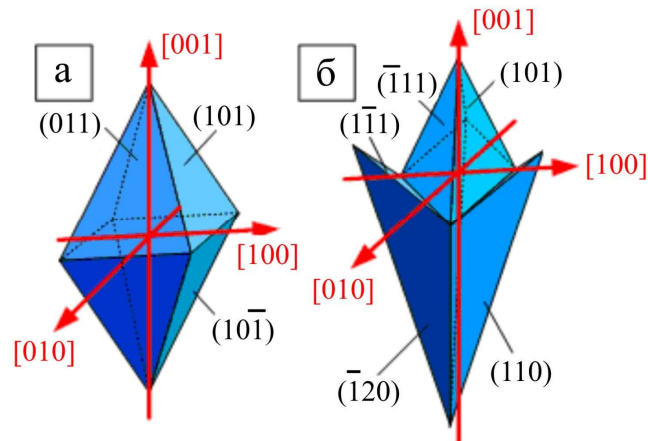


Рис. 4.16. Модель габитусов кристаллов: а – построенных на базе плоскостей, родственных (101); б – на базе плоскостей, родственных (110) и (101)

Очевидно, основную роль в формировании подобного рода конденсатов выполняет структурная селективность, а одинаковый габитус кристаллов определяется минимизацией свободной энергии, что характерно для достаточно слабых пересыщений.

4.3 Формирование конденсатов Si в условиях самоорганизации критически малых пересыщений

4.3.1 Самосборка островковых систем аморфного кремния с помощью полевой селективности. Известно, что локальное значение химического потенциала в некоторой области ростовой поверхности определяется ее структурным состоянием и кривизной. Поэтому, вблизи термодинамического равновесия, в различных областях ростовой поверхности $\Delta\mu$ может принимать различные знаки, что создает предпосылки для избирательной конденсации вещества. При этом для системы плазма –

конденсат происходит фокусировка осаждаемых ионных потоков вещества на выступающие части ростовой поверхности. В этом случае для аморфных веществ, обладающих изотропной в структурном отношении ростовой поверхностью, следует рассматривать два взаимосвязанных процесса. Первый из них связан с фокусировкой осаждаемых ионов на выступающие части ростовой поверхности, что способствует повышению в этой области $\Delta\mu$. Наблюдаемый при этом преимущественный рост выступающих частей конденсата в дальнейшем будем называть полевой селективностью. Вторым процессом определяется воздействием ионных потоков рабочего газа и осаждаемого вещества на выступающие части ростовой поверхности, что приводит к их разогреву и соответствующему снижению $\Delta\mu$. Конкурентная направленность и взаимосвязанность этих двух процессов может определить самоорганизацию одинаковых форм и размеров островков. Для подтверждения этого предположения выполнена серия экспериментов по конденсации Si.

Для построения эксперимента, предполагающего самоорганизацию малых стационарных перенасыщений использовалась накопительная система плазма-конденсат (см. рис. 4.1) [172]. При получении аморфных конденсатов Si отношение площади входного отверстия в полый катод к площади его внутренней поверхности принимало относительно малые значения ($s/S \approx 0.5$) (рис. 4.1), что позволило дополнительно усилить полевую селективность. Конденсация Si производилась на стеклянные подложки, которые предварительно покрывались проводящей пленкой Cr, что способствовало подводу электрического поля к ростовой поверхности. Фазовый состав конденсатов Si и их структурно-морфологические характеристики изучались методами рентгеноструктурного анализа и растровой электронной микроскопии.

Как следует из рис. 4.17, на ростовой поверхности сформировалась система островков одинаковой формы и размера. При этом просматривается тенденция образования цепочки островков на дефектах поверхности, в качестве которых могут выступать микроцарапины, что свидетельствует о важной роли

в процессе самоорганизации морфологических характеристик подложки. Покажем, что природа самосборки одинаковых размеров и формы островков основана на взаимозависимых процессах разогрева островков и изменения конденсируемого потока ионов Si.

В упрощенном виде объем структурного фрагмента, выступающего над ростовой поверхностью, и сформированного под действием полевой селективности, можно представить в виде суммы объемов шарового сегмента V_I и цилиндра $\pi a^2 b/4$ (рис. 4.18, а):

$$V = \pi a^2 b/4 + V_I. \quad (4.28)$$

На основании (4.28) изменение объема структурного фрагмента V во времени можно представить в следующем виде:

$$\dot{V} \approx \pi a^2 \dot{b}/4 = \Omega_c j_t. \quad (4.29)$$

В уравнении (4.29) точка над символом обозначает производную по времени, j_t – поток вещества, фокусируемый на верхнюю часть структурного фрагмента, выступающего над ростовой поверхностью.

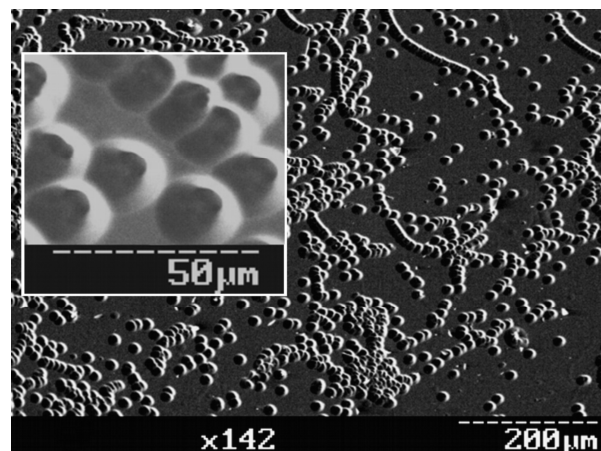


Рис. 4.17. Система островков Si, полученных при мощности разряда $P_w = 21.9$ Вт

С целью упрощения математической модели мы предполагали, что изменение объема шарового сегмента происходит только за счет изменения параметра b (рис. 4.18, а).

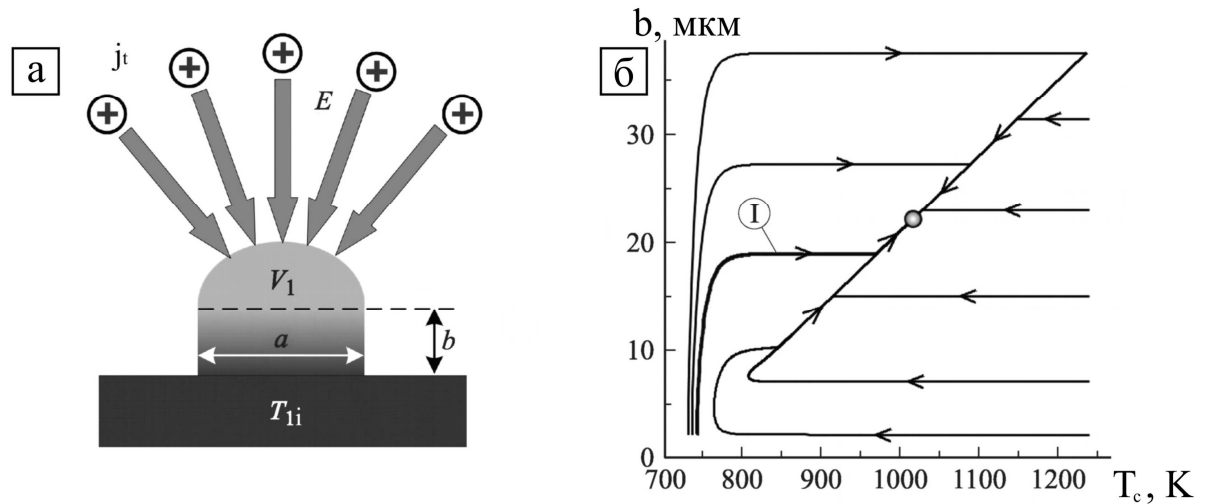


Рис. 4.18. Упрощенная модель фрагмента конденсата, выступающего над ростовой поверхностью (а) и фазовый портрет, представляющий решение модельной системы уравнений (4.30) и (4.31) при следующих параметрах: $\Omega_c = 1.6 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3$, $a = 0.5 \cdot 10^{-6} \text{ м}$, $\omega = 10^7 \text{ Дж}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $\lambda E = 10^{-10} \text{ Па}$, $E_d = 0.3 \text{ эВ}$, $\alpha = 26.854$, $\beta = 0.000834$, $\gamma = -48216.235$, $c_s = 0.146 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$, $\theta = 0.95$, $\chi = 5000 \text{ Вт} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$, $\eta = 12.6 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $T_{li} = 700 \text{ К}$, $T_{2p} = 39000 \text{ К}$. Координаты особой точки $T_c = 1019 \text{ К}$, $b = 22.3 \cdot 10^{-6} \text{ м}$

Результаты рентгеноструктурного анализа указывают на аморфное состояние полученного конденсата. Следовательно можно предположить, что структурное разупорядочение определяется спецификой работы накопительной системы плазма-конденсат. Так, в начальный период работы этой системы пересыщение кратковременно принимает относительно большие значения [172], что определяет формирование неупорядоченного в структурном отношении конденсата. В процессе дальнейшей работы накопительной системы плазма-конденсат происходит самоорганизация близких к равновесным

условий конденсации [172]. Однако, образовавшийся базовый аморфный слой затрудняет переход конденсата в кристаллическое состояние. По-видимому, в данном случае имеет место формирование структуры с высокой степенью заполнения химических связей.

Аморфное состояние указывает на изотропное в структурном отношении строение ростовой поверхности. Поэтому конденсируемый поток J_c будет пропорционален разности потенциалов $\Delta\mu$ [3], т.е.

$$J_c = \omega \Delta\mu, \quad (4.30)$$

где ω – коэффициент пропорциональности.

Для близких к равновесным условиям конденсации разность химических потенциалов может быть описаны выражением [39]:

$$\Delta\mu \approx k_B T_c \frac{P_c - P_e}{P_e}. \quad (4.31)$$

На основании аппроксимации экспериментальных зависимостей равновесного давления паров от температуры, приведенных в [166], нами установлено, что для Si $\alpha = 26.85$, $\beta = 8.34 \cdot 10^{-4}$ и $\gamma = -48216.24$. Следует считать, что текущее давление паров P_c над выступающей частью островка будет пропорционально напряженности электрического поля E_e . Тогда

$$P_c = \lambda_{pr} E_e, \quad (4.32)$$

где λ_{pr} – коэффициент пропорциональности.

С учетом (4.28) – (4.32)

$$\dot{b} = \frac{4\Omega_c}{\pi a^2} \omega k_B T_c \left(\frac{\lambda_{pr} E_e \exp\left(\frac{E_d}{k_B T_c}\right)}{A(T_c)} - 1 \right). \quad (4.33)$$

В упрощенном варианте изменение во времени температуры T_c верхней части островка можно записать в следующем виде:

$$\dot{T}_c = \frac{1}{c_s} \left(\theta \chi (T_{2p} - T_c) - \frac{\eta}{b} (T_c - T_{li}) \right), \quad (4.34)$$

где c_s – теплоемкость шарового сегмента объемом V_1 (см. рис. 4.17).

Первое слагаемое соотношения (4.34) $\theta \chi (T_{2p} - T_c)$ определяет скорость подвода энергии к верхней части островка со стороны действующей на него плазмы (T_{2p} – температура ионов плазмы). При этом параметр χ , как указывалось ранее, представляет собой произведение постоянной Больцмана на поток плазмы, действующей на выступающую часть ростовой поверхности, а θ – коэффициент термической аккомодации атомов плазмы на подложке [172].

Количество энергии, которое отводится в единицу времени от верхнего шарового сегмента к основанию выступающего структурного фрагмента, определяется вторым слагаемым соотношения (4.34). При этом параметр η является эффективным коэффициентом теплопроводности островка, а T_{li} – температурой основания островка.

Анализ системы уравнений (4.33) и (4.34) методом фазовой плоскости позволяет сделать вывод о том, что по мере роста островка или увеличения b происходит повышение температуры верхней его части и соответствующее снижение $\Delta\mu$. Это соответствует движению системы по наиболее реальной фазовой траектории I на фазовом портрете (рис. 4.18, б).

При этом вне зависимости от начальных условий, как следует из представленного на рис. 4.18, б фазового портрета, островки должны иметь

одинаковое значение b . В момент времени, когда $\Delta\mu \approx 0$, скорость роста островков в направлении, перпендикулярном поверхности подложки, стремится к нулю. Следует отметить, что предложенная нами математическая модель является упрощенной. В действительности рост островков прекращается в том случае, когда $\Delta\mu$ во всех точках ростовой поверхности конденсата принимает одинаковые достаточно малые значения. Эти условия определяют равную скорость наращивания конденсата во всех его точках и, как следствие, неизменность его морфологических характеристик.

При больших значениях пересыщения или параметра $\lambda_{pr} E_e$, как показали проведенные нами расчеты фазовых портретов, процесс самоорганизации нарушается. Округлые формы островков свидетельствуют о минимизации свободной поверхностной энергии, что также указывает на прохождение процесса конденсации вблизи термодинамического равновесия.

Таким образом, наличие электрического поля непосредственно над ростовой поверхностью может служить основой для самоорганизации системы одинаковых по размерам островков. При этом в качестве дополнительных необходимых условий такой самоорганизации выступают малые пересыщения, осаждение вещества преимущественно в ионизированном состоянии и наличие на поверхности подложки областей, которые изначально содержат локальную положительную кривизну поверхности.

4.3.2 Самоорганизация морфологических характеристик конденсатов Si при совместном проявлении полевой селективности и эффекта Гиббса-Томсона. В этом разделе приведены результаты исследований получения низкоразмерных систем кремния в условиях стационарной околоравновесной конденсации, которая является результатом самоорганизации критически малых пересыщений в накопительных ионно-плазменных распылительных системах (рис. 4.1). В отличие от экспериментальных данных, которые изложены в разделе 4.3.1, пленочные системы кремния получены на полированных подложках из медных пластин, толщиной 0.9 мм. Поскольку

теплопроводность медных подложек существенно выше, чем теплопроводность подложек из стекла, можно считать, что перегрев локальных участков ростовой поверхности в этом случае исключается.

По этой причине будем предполагать, что самосборка низкоразмерных систем аморфного кремния определяется фокусирующим влиянием локальных электрических полей на потоки осаждаемых ионов и проявлением эффекта Гиббса-Томсона. Очевидно, в случае изотропной в структурном и температурном отношении ростовой поверхности, роль полевой селективности в самоорганизации сложного рельефа конденсата будет определяющей.

Вначале рассмотрим математическую модель самоорганизации низкоразмерных систем. На рис. 4.19 представлена система плазма-конденсат с областью падения прикатодного электрического потенциала протяженностью d_e и поверхностью конденсата с сечениями в виде полуокружностей с радиусами R_1 и R_2 .

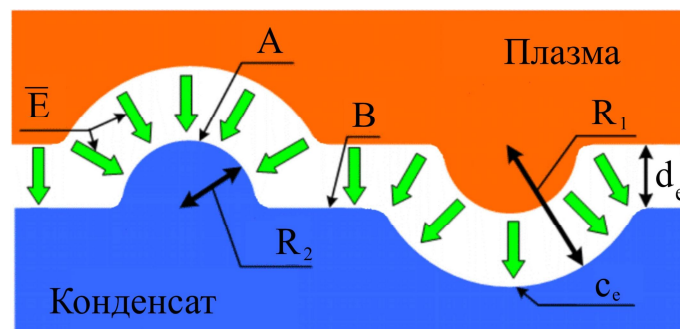


Рис. 4.19. Поперечное сечение системы плазма-конденсат

Для упрощения дальнейших математических выкладок будем считать, что характер рельефа поверхности не претерпевает изменения в направлении, перпендикулярном поверхности рисунка.

На основании теоремы Гаусса получим выражения для напряженностей электрических полей вблизи точек А и С (рис. 4.19) в виде

$$E_A = E_0(1 + d_e/R_2) \text{ и } E_C = E_0(1 - d_e/R_1), \quad (4.35)$$

где E_0 – напряженность электрического поля над плоской поверхностью конденсата, т.е. в точке B . Поскольку отклонение давления осаждаемого вещества от равновесного значения ΔP пропорционально напряженности электрического поля, а также принимая во внимание (3.5), (4.3), (4.4) и (4.35), разность химических потенциалов в точках A и C (рис. 4.19) можно представить в виде соотношений

$$\Delta\mu_A = \omega_E (\Omega_r - \Omega_c) E_0 (1 + d_e / R_2) - \alpha_c \Omega_c / R_2, \quad (4.36)$$

$$\Delta\mu_C = \omega_E (\Omega_r - \Omega_c) E_0 (1 - d_e / R_2) + \alpha_c \Omega_c / R_2, \quad (4.37)$$

где ω_E – коэффициент пропорциональности между ΔP и напряженностью электрического поля над локальной точкой ростовой поверхности.

Рассмотрим упрощенную модель поверхности с периодической кривизной (рис. 4.20).

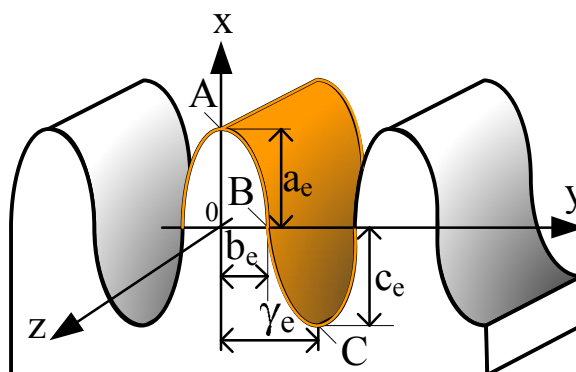


Рис. 4.20. Модель поверхности с периодической кривизной

При этом сечения рельефа содержит полуэллипсы с основными полуосями a_e , b_e , c_e и $\gamma_e - b_e$ (γ_e – период изменения рельефа), а в направлении z морфология не претерпевает изменение.

Малые отношения площади поверхности к объему для модели эллиптических сечений минимизируют поверхностную энергию конденсата, что характерно для околоравновесной самосборки. Исходя из геометрических

представлений модели, получим разность химических потенциалов в точках А, В и С для модели поверхности, представленной на рис. 4.20, которые аналогичны соотношениям (4.36) и (4.37):

$$\Delta\mu_A = \omega_E (\Omega_r - \Omega_c) E_0 (1 + d_e a_e / b_e^2) - \alpha_c \Omega_c a_e / b_e^2, \quad (4.38)$$

$$\Delta\mu_B = \omega_E (\Omega_r - \Omega_c) E_0 (1 + d_e (b_e / a_e^2 - (\gamma_e - b_e) / c_e^2)) - \alpha_c \Omega_c (b_e / a_e^2 - (\gamma_e - b_e) / c_e^2), \quad (4.39)$$

$$\Delta\mu_C = \omega_E (\Omega_r - \Omega_c) E_0 (1 + d_e c_e / (\gamma_e - b_e)^2) - \alpha_c \Omega_c c_e / (\gamma_e - b_e)^2. \quad (4.40)$$

В связи с тем, что выбор системы отсчета (см. рис. 4.20) определяет отрицательный знак параметра c_e , в соотношении (4.40) перед слагаемыми, содержащими этот параметр, знак изменен на противоположный.

В результате ограниченного стационарного осаждаемого потока, увеличение скорости наращивания конденсата в одних точках ростовой поверхности снижает скорость его наращивания в прилегающих областях даже при условии неизменности в последних $\Delta\mu$. Тогда, для построения математической модели выберем элемент ростовой поверхности, который вдоль оси y ограничивается периодом изменения рельефа $2\gamma_e$, а в направлении оси z – единичным размером (выделенный элемент на рис. 4.20 окрашен в желтый цвет). Вследствии периодичности и статистической однородности предложенной модели будем считать, что на выбранный элемент поверхности конденсируется неизменный во времени поток j_c . Тогда на основании приращения объема конденсата в пределах выбранного элемента поверхности, а также принимая во внимание возврат реиспарившихся адатомов на поверхность роста, получим соотношение:

$$\dot{a}_e b_e + \dot{b}_e a_e + \dot{c}_e \gamma_e - \dot{b}_e c_e - \dot{c}_e b_e = (2\Omega_c j_c) / \pi. \quad (4.41)$$

На основании (4.38)-(4.41) получим систему уравнений, которая описывает селективную самосборку развитой поверхности и состоит из выражений

$$\dot{a}_e = \left(\frac{2\Omega_c j_c}{\pi} - \sigma \Delta\mu_B (a_e + c_e) + \sigma \mu_C (b_e - \gamma_e) \right) \frac{a_e}{b_e |a_e|}, \quad (4.42)$$

$$\dot{b}_e = \left(\frac{2\Omega_c j_c}{\pi} - \sigma \Delta\mu_A b_e + \sigma \mu_C (\gamma_e - b_e) \right) \frac{1}{a_e + c_e}, \quad (4.43)$$

$$\dot{c}_e = - \left(\frac{2\Omega_c j_c}{\pi} - \sigma \Delta\mu_A b_e + \sigma \mu_B (c_e - a_e) \right) \frac{c_e}{(\gamma_e - b_e) |c_e|}, \quad (4.44)$$

при этом в основу составления последней системы уравнений положены следующие факторы:

1. Скорость изменения во времени параметров a_e , b_e и c_e определялась непосредственно из соотношения (4.44). При этом \dot{a}_e , \dot{b}_e и \dot{c}_e в правой части системы уравнений выражены через соответствующие разности химических потенциалов $\Delta\mu_A$, $\Delta\mu_B$ и $\Delta\mu_C$ с использованием коэффициента пропорциональности σ . Такая замена возможна, поскольку в случае структурно-изотропной ростовой поверхности наблюдается нормальный рост конденсата со скоростью, пропорциональной $\Delta\mu$ [39].

2. Для того чтобы исключить решения в виде комплексных чисел, в уравнения (4.42) и (4.44) введены соответственно множители $\frac{a_e}{|a_e|}$ и $-\frac{c_e}{|c_e|}$, которые, как показал анализ всей системы, не влияют на основное физически обоснованное решение.

Вначале остановимся на двух предельных случаях решения системы уравнений (4.42) – (4.44). Первый из них относится к высоким пресыщениям, определяемым тем, что на элемент поверхности осаждается поток вещества, который значительно превосходит поток j_c . При этом установлено, что вне зависимости от начального рельефа поверхности, линейные размеры фазовых траекторий, построенных на базе системы (4.42) – (4.44), стягиваются в точку. Следовательно, в процессе конденсации начальная морфология ростовой поверхности не претерпевает изменения ($a_e = \text{const}$, $b_e = \text{const}$ и $c_e = \text{const}$), что

возможно при неизменной во времени и одинаковой скорости наращивания конденсата во всех его точках. Это положение еще раз подтверждает сделанный ранее предположение о том, что при больших пресыщениях самосборка исключается.

Второй предельный случай определяется отсутствием вблизи ростовой поверхности электрического поля ($E_0=0$). В этих условиях, независимо от начальных значений параметров a_e , b_e и c_e , ростовая поверхность в процессе конденсации постепенно принимает абсолютно плоскую форму, т.е. особая точка имеет координаты $a_e=c_e=0$ и $b_e=\gamma_e/2$ (см. рис. 4.24, а). С физической точки зрения такая трансформация поверхности роста является вполне закономерной, поскольку в отсутствие электрического поля она определяется минимизацией поверхностной энергии.

При постепенном увеличении E_0 и малом вкладе в самосборку составляющей $\Delta\mu_r$, координаты особых точек фазовых портретов определяют самосборку виде углублений с эллиптическими сечениями ($b_e \approx 0$, а a_e и c_e принимают конечные значения) (рис. 4.21, б).

Изменяя параметры системы (4.42) – (4.47) при еще более высоких значениях E_0 можно получить фазовые портреты, указывающие на селективную самосборку широкого спектра развитых ростовых поверхностей (см. рис. 4.21, в, г). Очевидно, особые точки на фазовых портретах определяют морфологию ростовой поверхности при условии, что $\Delta\mu_A=\Delta\mu_B=\Delta\mu_C=\text{const}$. Тем самым реализуется селективная самосборка развитой поверхности, в каждой точке которой скорость наращивания конденсата будет одинаковая. Следовательно, дальнейшее продолжение технологического процесса не приводит к изменению морфологии поверхности.

К числу важных результатов следует отнести затухающую цикличность процесса самоорганизации (рис. 4.21, в). Необходимо отметить, что подобные процессы являются прогнозируемыми, поскольку они базируются на периодических изменениях $\Delta\mu_A$, $\Delta\mu_B$ и $\Delta\mu_C$ в окрестности их нулевых значений при изменении кривизны ростовой поверхности.

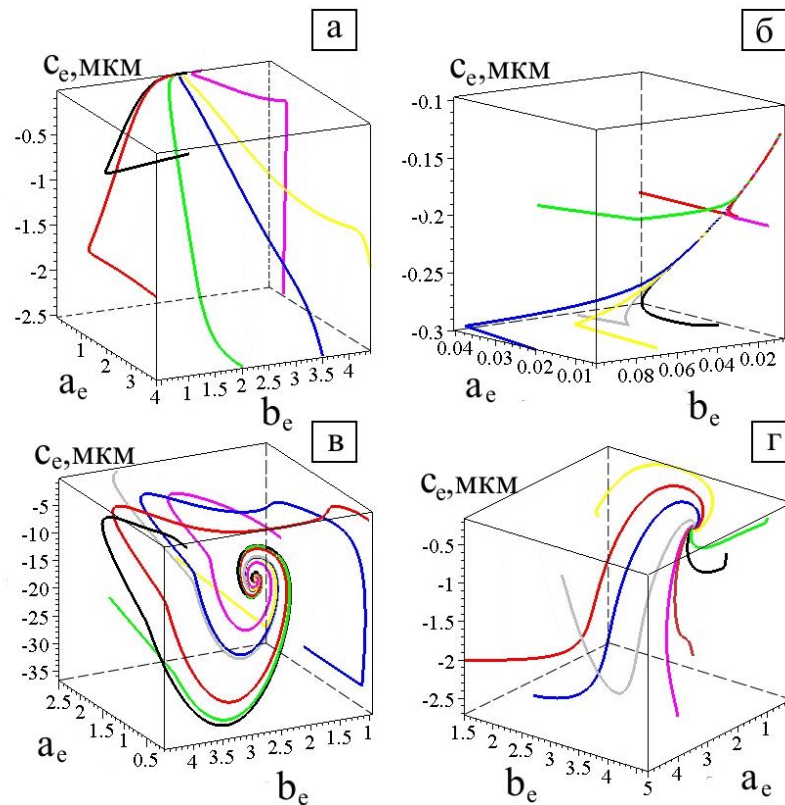


Рис. 4.21. Фазовые портреты, полученные при различных параметрах системы: $\Omega_c = 1.0 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$, $\Omega_r = 1.8 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$, $\omega_E = 10^{-28} \text{ Дж} \cdot \text{В}^{-1}$, $\alpha_c = 1.2 \cdot 10^{-28} \text{ Дж}$, $\sigma = 10^{-8} \text{ Дж}^{-1}$. Координаты особых точек: а – $a_e = 0 \text{ м}$, $c_e = 0 \text{ м}$, $b_e = 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ ($E_0 = 0 \text{ В/м}$, $j_c = 2.4 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$); б – $a_e = 1 \cdot 10^{-8} \text{ м}$, $c_e = 1.2 \cdot 10^{-7} \text{ м}$, $b_e = 1.7 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ ($E_0 = 3.0 \cdot 10^5 \text{ В/м}$, $j_c = 9.6 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$); в – $a_e = 6.2 \cdot 10^{-7} \text{ м}$, $c_e = 6.3 \cdot 10^{-6} \text{ м}$, $b_e = 2.9 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ ($E_0 = 7.5 \cdot 10^4 \text{ В/м}$, $j_c = 19.2 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$); г – $a_e = 8.2 \cdot 10^{-7} \text{ м}$, $c_e = 6.5 \cdot 10^{-7} \text{ м}$, $b_e = 3.4 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ ($E_0 = 20.5 \cdot 10^4 \text{ В/м}$, $j_c = 9.6 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$)

Результаты экспериментальных исследований, подтверждающие самосборку развитых поверхностей, получены при исследовании конденсатов сформированных с использованием системы полной самоорганизации, схема которой представлена на рис. 4.1. В качестве рабочего газа использовался аргон при давлении $P_{Ar} = 6 \text{ Па}$, который подвергался глубокой очистке непосредственно в вакуумной камере на протяжении всего технологического процесса [153]. При этом парциальное давление химически активных газов минимизировалось до уровня $\sim 10^{-7} - 8 \cdot 10^{-8} \text{ Па}$. Потребляемая мощность (P_w)

газового разряда составляла 6 - 23 Вт. Конденсация проводилась на подложки из стекла, полированной меди, и сколы KCl.

При помощи просвечивающей электронной микроскопии и дифракции быстрых электронов установлено, что, не зависимо от значений P_{Ar} и P_w формировались слои кремния с близкой к аморфному состоянию структурой (рис. 4.22). Отметим, что рентгеноструктурный анализ более толстых слоев ($\sim 6 - 8$ мкм) кремния также указывает на аморфное состояние вещества. Наряду с этим, как следует из ПЭМ-исследований, слои содержат структурные неоднородности, размерами в несколько нм (рис. 4.22).

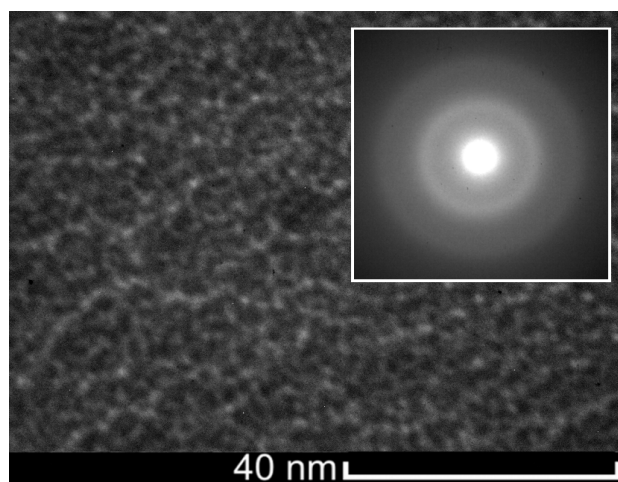


Рис. 4.22. Структура слоев Si, полученных на сколах (001) KCl в течении 300 с при $P_w = 9$ Вт

По-видимому, в процессе самосборки реализуются условия, при которых количество разорванных химических связей минимизируется, а дальний порядок в расположении атомов отсутствует. Отчасти это предположение подтверждается тем, что введение примесей индия при его ограниченном совместном распылении с кремнием приводит к повышению проводимости полученных слоев примерно на четыре порядка.

Поскольку над электропроводящими слоями при прочих одинаковых технологических параметрах нанесения покрытия можно реализовать более

высокие значения напряженности электрического поля, чем вблизи диэлектриков, в последующих экспериментах это положение используется для качественного изучения полевой зависимости процессов самосборки.

При конденсации Si на подложки из меди получены наиболее типичные поверхности (см. рис. 4.23, а). Их основу составляют элементы эллипсоидов вращения, размеры которых определяются их взаимным расположением. Перпендикулярные поверхности подложки сечения слоев примерно соответствуют особым точкам на фазовых портретах, представленных на рис. 4.21, в, г.

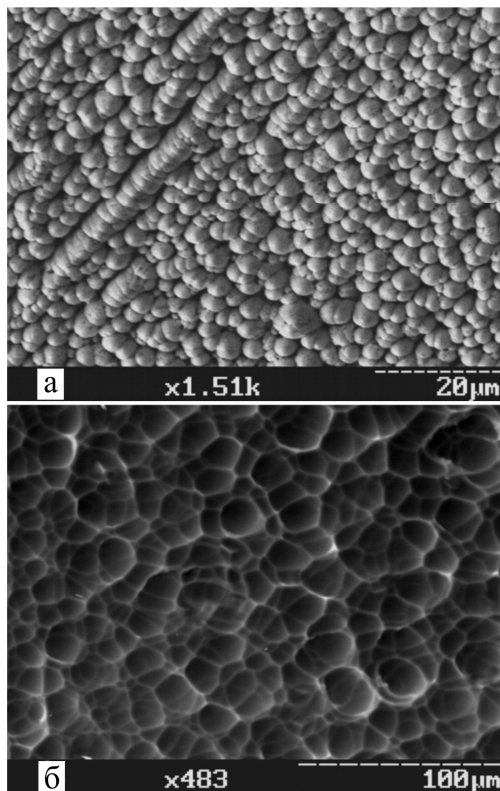


Рис. 4.23. Структура конденсатов Si, полученных в течении 8 часов непрерывного осаждения. Давление рабочего газа $P_{Ar} = 6$ Па: а – $P_w = 23$ Вт; б – $P_w = 3.4 - 6$ Вт

При этом селективность самосборки подтверждается тем, что продолжительная конденсация не приводит к существенному изменению рельефа поверхности.

Относительно слабые электрические поля реализовались при конденсации Si на стекло с использованием мощности разряда 3.4 – 6 Вт. При этом для снижения электропроводности слоев легирование индием не производилось. Указанные технологические параметры способствовали формированию морфологии поверхности, состоящей из вогнутых эллипсоидов вращения (рис. 4.23, б). Такой вариант самосборки соответствует особой точке фазового портрета, представленного на рис. 4.21, б.

ВЫВОДЫ К РАЗДЕЛУ 4

1. Установлено, что основой самоорганизации стационарных критически малых пересыщений является самосогласованные изменения в накопительных системах плазма-конденсат температуры ростовой поверхности и пересыщения. Реализация самоорганизации стационарных предельно малых пересыщений позволяет обеспечить селективную самосборку различных структурных форм. Эти положения положены в основу новой концепции селективной самосборки низкоразмерных систем.

2. Показано, что при конденсации Al в околоравновесных условиях происходит формирование развитой ростовой поверхности, кинетика которой определяется конкурирующими полевой и структурной селективностью. При этом наблюдается формирование пор внутри конденсата одинаковой формы.

3. Установлено, что при увеличении пересыщения при конденсации Ti наблюдается переход от атомно-шероховатой к атомно-гладкой ростовой поверхности.

4. Решение систем уравнений (4.30) и (4.31), а также (4.45) - (4.47) имеет место в случае реализации критически малых пересыщений, которые являются основой проявления полевой селективности и конкурирующих с ней локальным разогревом ростовой поверхности и эффектом Гиббса-Томсона. При этом селективная самосборка развитой поверхности 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.

5. Зависимость механизмов самосборки в накопительных системах плазма – конденсат от давления рабочего газа и мощности разряда не носит явно выраженный характер. Это связано с тем, что взаимозависимость всех технологических параметров при изменении одного из них не удаляет систему из области, близкой к термодинамическому равновесию. Например, повышение мощности разряда способствует синхронному увеличению температуры ростовой поверхности и осаждаемого потока вещества, что не приводит к существенному изменению пресыщения. Следовательно, взаимозависимость технологических параметров повышает воспроизводимость самосборки или стационарность процесса конденсации.

ВЫВОДЫ

1. На основании моделирования процесса переноса распыленного вещества показано, что при значениях давления рабочего газа $\sim 2 - 20$ Па происходит усреднение энергии распыленных атомов во время их взаимодействия с частицами плазмы и сужение энергетического диапазона конденсируемых атомов, что является предпосылкой для повышения стационарности процесса конденсации.

2. В работе показано, что конденсация никеля в околоравновесных условиях является необходимым условием для формирования фрактальных трехмерных систем в виде слабосвязанных между собой нанокристаллов округлой формы. Архитектура конденсата определяется плотностью активных центров роста и равномерностью их распределения на ростовой поверхности. Определен переход от сплошных пленочных систем до зарождения и роста систем вискероидов, диаметр которых зависит от давления рабочего газа. Сделано предположение, что селективность конденсации является результатом отсутствия на ростовой поверхности активных центров, необходимых для образования новых кластеров.

3. Впервые для описания физических процессов в накопительных системах плазма-конденсат разработана математическая модель изменения во времени нелинейно взаимосвязанных пересыщения и температуры ростовой поверхности, позволяющая установить процесс самоорганизации критически малых стационарных пересыщений.

4. Впервые показано, что циклические изменения в структурообразовании конденсатов Al являются результатом перехода от преобладающей полевой селективности к доминирующему росту конденсата на участках поверхности с отрицательной кривизной, и наоборот, и определяют формирование пористых слоев.

5. На основании анализа конденсатов Ti впервые установлены два варианта структурообразования: закрепление адатомов на атомно-шероховатой

и атомно-гладкой ростовой поверхности, что проявляется в нормальном росте слабосвязанных между собой кристаллов без огранки в виде трехмерных самоподобных образований и послойном росте слабосвязанных кристаллов с огранкой.

6. Показано, что самосборка одинаковых по размеру и форме островков аморфного Si определяется конкурирующими полевой селективностью и избыточным разогревом частей структурных элементов потоками плазмы.

ПРИМЕЧАНИЯ

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в соавторстве с Перекрестовым В.И., Олемским А.И., Косминской Ю.А., Шудой И.А. и Борисюком В.Н.

Перекрестов В.И. – предложил тематику работы и идею получения низкоразмерных нано- и микросистем методом магнетронного распыления на постоянном токе; внес определяющий вклад в постановку всех решенных задач.

Олемской А.И. – предложил идею мультифрактального флуктуационного анализа самоподобия распределения конденсатов углерода, алюминия и титана.

Косминская Ю.А. – принимала участие в обсуждении результатов и построение математической модели, которая описывает влияние технологических параметров на механизм самозборки.

Шуда И.А. и Борисюк В.Н. – принимали участие в обсуждении результатов исследований и проведения мультифрактального анализа.

Считаю своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность научному руководителю д-ру технических наук, доценту, профессору кафедры наноэлектроники Перекрестову Вячеславу Ивановичу за выбор тематики, интерес к работе, постоянную помощь и поддержку. Также хочу поблагодарить канд. физ.-мат. наук, доц. Кшнякина В.С. (Сумский государственный университет им. А.С.Макаренко) за проведение рентгенографических исследований образцов и за участие в обсуждении результатов исследований, ведущего специалиста кафедры прикладной физики Степаненко А.А. (Сумский государственный университет) за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований. Я также выражаю искреннюю благодарность всему коллективу кафедры наноэлектроники Сумского государственного университета за моральную поддержку и активное обсуждение результатов диссертационной работы на научных семинарах.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Seunghyun L. AFM: nanolithography on organized films / L. Seunghyun, L. Haiwon // Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology. CRC Press, 2009. – P. 119 – 128.
2. Molecular beam epitaxy of InSb on Si substrates using fluoride buffer layers / W. K. Liu, J. Winesett, W. Ma, X. Zhang [et al.] // J. Appl. Phys. – 1997. – Vol. 81 (4). – P. 1708 – 1714.
3. Nucleation mechanisms of epitaxial GaN nanowires: origin of their self-induced formation and initial radius // V. Consonni, M. Knelangen, L. Geelhaar, A. Trampert, H. Riechert // Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 81. – P. 085310-1 – 085310-10.
4. Суздалев И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / Суздалев И. П. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
5. Handbook of nanoscience, engineering, and technology / Goddard W. A., Brenner D. W., Lyshevsky S. E., Iafrate G. J. – CRC Press, 2007. – 1080 p.
6. Dupas C. Nanoscience. Nanotechnologies and nanophysics / Dupas C., Houdy P., Lahmani M. – Springer, 2007. – 839 p.
7. Zhang L. Controlled growth of nanomaterials / Zhang L., Fang X., Ye C. – World Scientific, 2007. – 479 p.
8. Self-assembly of Si and SiO_x nanostructures / Y. J. Chen, J. B. Li, Y. S. Han, J. H. Dai // J. Mater. Sci. Lett. – 2002. – Vol. 21. – P. 175– 177.
9. Перекрестов В. И. Формирование наносистем меди при околоравновесной конденсации меди в сверхчистой инертной среде / В. И. Перекрестов, А. С. Корнющенко, Ю. А. Косминская // Письма в ЖЭТФ. – 2007. – Т. 86, вып. 12. – С. 879 – 883.
10. Large-area growth of vertically aligned ZnO pillars by radio-frequency magnetron sputtering / J. H. Huang, C. Y. Wang, C. P. Liu [et al.] // Appl. Phys. A. – 2007. – Vol. 87. – P. 749 – 753.
11. Size effect and surface tension measurements in Ni and Co nanowires / K. R. Pirota, E. L. Silva, D. Zanchet [et al.] // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 76. – P. 233410-1 – 233410-3.

12. Field emission of carbon nanotubes grown on carbon cloth / S. H. Jo, D. Z. Wang, J. Y. Huang [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 85, № 5. – P. 810 – 812.
13. Magnetron-type radio-frequency plasma control yielding vertically well-aligned carbon nanotube growth / T. Hirata, N. Satake, G.-H. Jeong [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. - Vol. 83, № 6. – P. 1119 – 1121.
14. Chow L. Fullerene formation during production of chemical vapor deposited diamond / L. Chow, H. Wang, S. Kleckley // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 66, Iss. 4 – P. 430 – 432.
15. Чесноков В. В. Особенности механизма образования углеродных нанонитей с различной кристаллографической структурой из углеводородов на катализаторах содержащих металлы подгруппы железа / В. В. Чесноков, Р. А. Буянов // *Критические технологии. Мембраны.* – 2005. – № 4 (28). – С. 75 – 79.
16. Подгорный В. И. Об одной особенности формирования углеродных наноструктур в аргонной дуге / В. И. Подгорный // *Письма в ЖТФ.* – 2006. – Т. 32, вып.8. – С. 48 – 51.
17. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепция и перспективы / Ж.-М. Лен – Новосибирск: Наука, Сиб. предприятие РАН, 1998. – 334с.
18. Ordered carbon nanotubes and globular opals as a model of multiscaling photonic crystals / G. Dovbeshko, O. Fesenko, V. Moiseyenko [et al.] // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics.* – 2008. – Vol. 11, No. 4. – P. 392 – 395.
19. Ткачев А. Г. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур: монография / А. Г. Ткачев, И. В. Золотухин. – М.: "Издательство Машиностроение-1", 2007. – 316 с.
20. Pradeep T. Nano: The Essentials. Understanding nanoscience and nanotechnology / Pradeep T. – Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, 2007. – 432 p.
21. Wasa K. Thin film materials technology: sputtering of compound materials / K. Wasa – William Andrew publishing, Springer, 2004. – 531 p.

22. Электролюминисценция наноструктурированного кремния в матрице анодного оксида алюминия / С. К. Лазарчук, Д. А. Сасинович, П. С. Кацуба, [и др.] // ФТП. – 2007. – Т. 41, вып. 9. – С. 1126 – 1129.
23. Science and technology of nanoporous metal films: NSF nanoscale science and engineering grantees conference, Dec 4-6, 2006 / M. Reed, R. Kelly, M. Begley, G. Zangari, P. Bart-Smith. – 2007. – 3 p.
24. Bhushan B. Handbook of nanotechnology / Bhushan B. – Springer, 2003. – 1222 p.
25. Alkire R. C. Electrochemical atomic layer epitaxy (EC-ALE): nanoscale control in the electrodeposition of compound semiconductors advances in electrochemical science and engineering. Vol. 7. / Edited by R. C. Alkire, D. M. Kolb. – Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto: Wiley-VCH, 2001. – 347 p.
26. Singh G. K. Formation of self-organized nanoscale porous structures in anodic aluminum oxide / G. K. Singh, A. A. Golovin, I. S. Aranson // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 73. – P. 205422 – 205433.
27. Three-dimensional macroporous silicon photonic crystal with large photonic band gap / J. Schilling, J. White, A. Scherer [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 86. – P. 011101 – 011103.
28. Self-organized Ge nanocrystals embedded in HfAlO fabricated by pulsed-laser deposition and application to floating gate memory / W. L. Liu, P. F. Lee, J. Y. Dai [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 86. – P. 013110 – 013112.
29. Silicon nanowire solar cells / L. Tsakalakos, J. Balch, J. Fronheiser [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 91. – P. 233117 – 233119.
30. Многокомпонентные, нанокompозитные покрытия на основе Ti-Si-N, их структура и свойства / А.Д. Погребняк, В.М. Береснев, Ф.Ф. Комаров [и др.] // ФИП. – 2009. – Т. 7, № 1-2. – С. 14-22.
31. Mattox D. M. Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing publications. Film formation, adhesion, surface preparation and contamination control / Mattox D. M. – Noyes publications, 1998. – 1036 p.
32. Sree Harsha K. S. Principles of physical vapour deposition of thin films / Sree Harsha S. K. – Elsevier, 2007. – 1160 p.

33. Wasa K. Handbook of sputter deposition technology: principles, technology and applications / K. Wasa, Sh. Hayakawa. – Noyes Publications, 1992. – 304 p.
34. Depla D. Reactive sputter deposition / D. Depla, S. Mahieu. – Springer, 2008. – 571 p.
35. Wehrspohn R. B. Ordered porous nanostructures and applications / Ed. by R. B. Wehrspohn. – Springer Science+Business Media, Inc., 2005. – 207 p.
36. Чопра К. Тонкопленочные солнечные элементы: Пер. с англ. с сокращениями / К. Чопра, С. Дас. – М.: Мир, 1986. – 435 с.
37. Фаренбрух А. А. Солнечные элементы. Теория и эксперимент / Пер. с англ. под ред. М. М. Колтуна / А. А. Фаренбрух, Р. Бьюб. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 280 с.
38. Kim H. Applications of atomic layer deposition to nanofabrication and emerging nanodevices / H. Kim, H. R. Lee, W.-J. Maeng // Thin Solid Films. – 2009. – 517. – P. 2563 – 2580.
39. Современная кристаллография. Образование кристаллов. Т3 / [А. А. Чернов, Е. И. Гиваргизов, Х. С. Багдасаров, В. А. Кузнецов, Л. М. Демьянец и др.]. – М.: Наука, 1980. – 407 с.
40. Markov I. V. Crystal growth for beginners: fundamentals of nucleation, crystal growth, and epitaxy. – 2nd ed. / Markov I. V. – World Scientific, 2004. – 546 p.
41. Stringfellow G. B. Organometallic vapor-phase epitaxy: theory and practice – 2nd ed. / Stringfellow G. B. – Academic Press, 1999. – 572 p.
42. Кукушкин С. А., Процессы конденсации тонких пленок / С. А. Кукушкин, А. В. Осипов // УФН. – 1998. – Т. 168, № 10. – С. 1083 – 1116.
43. Contescu C. I. Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology, v.1-6 / I. C. Cristian, K. Putyera. – CRC Press, 2009. – 4521 p.
44. Reichelt K. Nucleation and growth of thin films / K. Reichelt // Vacuum. – 1988. – Vol. 38, №12. – P. 1083 – 1099.
45. Анисимов М. П. Нуклеация: теория и эксперимент / М. П. Анисимов // Успехи химии. – 2003. – Т. 72, № 7, С. 664 – 705.
46. Ratsch C. Nucleation theory and the early stages of thin film growth / C. Ratsch, J. A. Venables // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2003. – V.25, №5. – P. S96 – S109.

47. Venables J. A. Nucleation and growth of thin films / J. A. Venables, G. D. T. Spiller, M. Hanbucken // *Rep. Prog. Phys.* – 1984. – V.47, №10. – P. 399 – 459.
48. Перекрестов В. И. Самоорганизация квазиравновесных систем плазма – конденсат / В. И. Перекрестов, А. И. Олемской, А. С. Корнющенко, Ю. А. Косминская // *ФТТ.* – 2009. – Т. 51, вып. 5. – С. 1003 – 1009.
49. Whitesides G. M. Beyond molecules: self-assembly of mesoscopic and macroscopic components/ G. M. Whitesides, M. Boncheva // *PNAS.* – 2000. – Vol. 99, №8. – P. 4769 – 4774.
50. Farrow R. F. C. Molecular beam epitaxy: applications to key materials / edited by R. F. C. Farrow – Noyes Publications, 1995. – 772 p.
51. William S. R. CVD of nonmetals / edited by S. R. William, Jr. – Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1996. – 424 p.
52. Capper P. Liquid phase epitaxy of electronic, optical and optoelectronic materials / edited by P. Capper, M. Mauk. – John Wiley & Sons Ltd, 2007 – 441 p.
53. McCann M. J. Boron doping of silicon layers grown by liquid phase epitaxy / M. J. McCann, K. J. Weber, M. Petravic, A. W. Blakers // *J. Cryst. Growth.* – 2002. – Vol. 24. – P. 45 – 50.
54. Беленький М. А. Электроосаждение металлических покрытий / Беленький М. А. – М.: Металлургия, 1985. – 288 с.
55. Ямпольский М. А. Электролитическое осаждение благородных и редких металлов. Изд. 4-е, перераб. и доп. / Ямпольский М. А. – Л.: Машиностроение, 1977. – 96 с.
56. Вячеславов П. М. Электролитическое осаждение сплавов / Вячеславов П. М. – Л.: Машиностроение, 1986. – 112 с.
57. Ledentsov N. N. Growth processes and surface phase equilibria in molecular beam epitaxy / Ledentsov N. N. – Springer, 1999. – 96 p.
58. Ченг Л. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры / Ченг Л. – М.: Мир, 1989. – 584 с.
59. Barabasi A.-L. Fractal concepts in surface growth / A.-L. Barabasi, H. E. Stanley. – Cambridge: University press, 1995. – 369 p.

60. Молекулярно-лучевая эпитаксия твердых растворов кадмий-ртуть-теллур на «альтернативных» подложках / Ю. Г. Сидоров, С. А. Дворецкий, В. С. Варавин [и др.] // ФТП. – 2001. – Т. 35, вып. 9. – С. 1092 – 1101.
61. Фотолюминесценция квантовых ям и квантовых точек германия в кремнии, полученных при низких температурах молекулярно-пучковой эпитаксии / Т. М. Бурбаев, В. А. Курбатов, А. О. Погосов [и др.] // ФТП. – 2003. – Т. 37, вып. 2. – С. 216 – 218.
62. Получение nanoостровков Ge ультрамалых размеров с высокой плотностью на атомарно-чистой поверхности окиси Si / А. И. Никифоров, В. В. Ульянов, О. П. Пчеляков [и др.] // ФТТ. – 2005. – Т. 47, вып. 1. – С. 67 – 69.
63. Brenner D. W. Handbook of nanoscience, engineering, and technology. Second edition / D. W. Brenner, S. E. Lyshevski, G. J. Iafrate // CRC Press, 2007. – 1078 p.
64. Misbah C. Crystal surfaces in and out of equilibrium: a modern view / C. Misbah, O. Pierre-Louis, Yu. Saito // Rev. Mod. Phys. – 2010. – Vol. 82. – P. 981 – 1040.
65. Fabrication of atomically defined oxide films on Si by laser molecular beam epitaxy / H. Koinuma, T. Ohnishi, T. Maeda [et al.] // Physica B. – 1996. – Vol. 227. – P. 323 – 325.
66. Fissel A. Stranski-Krastanov growth of Si on SiC (0001) / A. Fissel, R. Akhtariev, W. Richter // Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 380. – P. 42 – 45.
67. Saito Y. Statistical physics of crystal growth / Saito Y. – World Scientific, 1996. – 179 p.
68. Kodambaka S. Two-dimensional island dynamics: role of step energy anisotropy / S. Kodambaka, S. V. Khare, I. Petrov, J. E. Greene // Surf. Sci. Rep. – 2006. – Vol. 60. – P. 55 – 77.
69. Zandvliet H. J. W. Bistability in the shape transition of strained islands / H. J. W. Zandvliet, R. van Gastel // Phys. Rev. Lett. – 2007. – Vol. 99. – P. 136103 – 136103.
70. Scheel H. J. Control of epitaxial growth modes for high-performance devices // crystal growth technology / H. J. Scheel, T. Fukuda. – John Wiley & Sons Ltd, 2003. – P. 623 – 644.

71. Фелдман Л. Основы анализа поверхности и тонких пленок/ Л. Фелдман, Д. Майер – Москва: Мир, 1989. – 344 с.
72. Gilmer G. H. Thin film deposition: fundamentals and modeling / G. H. Gilmer, H. Huang, C. Roland // *Comp. Mat. Sci.* – 1998. – Vol. 12. – P. 354 – 380.
73. Finnie P. Epitaxy: the motion picture / P. Finnie, Y. Homma // *Sur. Sci.* – 2002. – Vol. 500, № 1-3. – P. 437 – 457.
74. Ratsch C. Equilibrium theory of the Stranski-Krastanov epitaxial morphology / C. Ratsch, A. Zangwill // *Sur. Sci.* – 1993. – Vol.293, № 1-2 – P. 123 – 131.
75. Mechanism for epitaxial breakdown during low-temperature Ge (001) molecular beam epitaxy / K. A. Bratland, Y. L. Foo, J. A. N. T. Soares [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2003. – Vol. 67. – P. 125322 – 125332.
76. Conventional and ionized magnetron sputter-deposition of nanocrystalline titanium diboride thin films / M.-L. Wu, X.-W. Lin, V. P. Dravid [et al.] // *Tribol. Lett.* – 1998. – Vol. 5. – P. 131 – 134.
77. Нейгебауэр К. А. Конденсация, образование зародышей и рост тонких пленок // *Технология тонких пленок* / К. А. Нейгебауэр; под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. – Москва: Сов. радио, 1977. Т. 2 – С. 9-56.
78. The relation of the performance characteristics of pseudomorphic $\text{In}_{0.53+x}\text{Ga}_{0.47-x}\text{As}/\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ ($0 < x < 0.32$) modulation-doped field-effect transistors to molecular-beam epitaxial growth modes / J. Pamulopaty, R. Lai, G. I. Ng [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 1990. – Vol. 68. – P. 347 – 350.
79. Pamulapati J. Realization of in-situ sub two-dimensional quantum structures by strained layer growth phenomena in the $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ system / J. Pamulapati, P. K. Bhattacharya, J. Singh, P. R. Bergen // *J. Electron. Mater.* – 1996. – Vol. 26, № 3. – P.479 – 483.
80. Growth of InN on Ge substrate by molecular beam epitaxy / E. Trybusa, G. Namkoonga, W. Hendersona [et al.] // *J. Cryst. Growth.* – 2005. – Vol. 279. – P. 311 – 315.
81. Wang Z. M. GaAs(311) templates for molecular beam epitaxy growth: surface morphologies and reconstruction / Z. M. Wang, V. R. Yazdanpanah, J. L. Shultz, G. J. Salamo // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 81, № 16. – P. 2965 – 2967.

82. Mechanism for spontaneous growth of GaN nanowires with molecular beam epitaxy / K. A. Bertness, A. Roshko, L. M. Mansfield [et al.] // *J. Cryst. Growth.* – 2008. – Vol. 310. – P. 3154 – 3158.
83. Characterization of GaAs grown by molecular beam epitaxy on vicinal Ge(100) substrates / A. Wan, V. Menon, S. R. Forrest [et al.] // *J. Vac. Sci. Technol. B.* – 2004. – Vol. 22(4). – P. 1893 – 1898.
84. Цырлин Г. Э. Эффекты упорядочения наноструктур в системе Si/Ge_{0,3}Si_{0,7}/Ge при молекулярно-пучковой эпитаксии / Г. Э. Цырлин, В. А. Егоров, Л. В. Соколов, P. Werner // *ФТП.* – 2002. – Т. 36, № 11. – С. 1379 – 1383.
85. AlGaAs/Ge/GaAs heterojunction bipolar transistors grown by molecular beam epitaxy / S. Strite, M. S. Unlu, K. Adomi [et al.] // *IEEE Electr. Device L.* – 1990. – Vol. 11, № 5. – P. 233 – 235.
86. Kitabatake M. SiC/Si heteroepitaxial growth / M. Kitabatake // *Thin Solid Films.* – 2000. – Vol. 369. – P. 257 – 264.
87. Перекрестов В. И. Механизмы зарождения и структура конденсатов слабопересыщенных паров Cr / В. И. Перекрестов, В. А. Хворост, С. Н. Кравченко // *Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка.* – 2002. – №5(38)-6(39). – С. 72 – 79.
88. Jackson K. A. Kinetic processes: crystal growth, diffusion, and phase transitions in materials / Jackson K. A. – Wiley-VCH, 2004. – 409 p.
89. Silenko P. M. Chemical vapor deposition of pyrolytic carbon on SiC fibers / P. M. Silenko, A. N. Shlapak, V. P. Afanas'ev // *Inorg. Mater.* – 2006, Vol. 42, № 3. – P. 246 – 249.
90. Kobashi K. Diamond films: chemical vapor deposition for oriented and heteroepitaxial growth / Kobashi K. – Elsevier, 2005. – 337 p.
91. CVD diamond probes for nanotechnology / Ph. Niedermann, W. Hanni, D. Morel [et al.] // *Appl. Phys. A.* – 1998. – Vol. 66. – P. S31 – S34.

92. Growth and use of metal nanocrystal assemblies on high-density silicon nanowires formed by chemical vapor deposition / A. A. Yasserli, S. Sharma, T. I. Kamins [et al.] // *Appl. Phys.* – 2006. – Vol. 82. – P. 659 – 664.
93. Awaya N. Double-level copper interconnections selective copper CVD using / N. Awaya, Y. Arita // *J. Electron. Mater.* – 1992. – Vol. 21, № 10. – P. 959 – 964.
94. Flame synthesis of nanopowders via combustion chemical vapor deposition / M. Oljaca, Y. Xing, C. Lovelace [et al.] // *J. Mater. Sci. Lett.* – 2002. – Vol. 21. – P. 621– 626.
95. Schmitz J. E. J. Chemical vapor deposition of tungsten and tungsten silicides. For VLSI/ULSI Applications / by J. E. J. Schmitz. – Noyes Publications Fairview Avenue, Westwood, New Jersey, 1992. – 235 p.
96. Study of titanium nitride for low-e coating application / Z. P. Fei, Z. G. Ling, Z. E. Bo [et al.] // *Chinese Sci. Bull.* – 2007. – Vol. 52, № 13. – P. 1860 – 1863.
97. Growth and characterization of GaN nanowires for hydrogen sensors / J. L. Johnson, Y. Choi, A. Ural [et al.] // *J. Electron. Mater.* – 2009. – Vol. 38, № 4. – P. 490 – 494.
98. Gil'man A. B. Plasma-chemical synthesis and properties of polymer semiconductors and prospects for their use / A. B. Gil'man, A. I. Drachev // *High Energ. Chem.* – 2006. – Vol. 40, № 2. – P. 70 – 78.
99. Doll G. L. Chemical vapor deposition and atomic layer deposition of coatings for mechanical applications / G. L. Doll, B. A. Mensah, H. Mohseni, T. W. Scharf // *J. Therm. Spray Techn.* – 2010. – Vol. 19(1-2). – P. 510 – 516.
100. Noguchi T. Very high temperature chemical vapor deposition of new carbon thin films using organic semiconductor molecular beam sources / T. Noguchi, T. Shimada, A. Hanzawa, T. Hasegawa // *Thin Solid Films.* – 2010. – Vol. 518. – P. 778 – 780.
101. Bang S. B. Plasma enhanced chemical vapor deposition of silicon oxide films using TMOS/O₂ gas 2 and plasma diagnostics / S. B. Bang, T. H. Chung, Y. Kim // *Thin Solid Films.* – 2003. – Vol. 444. – P. 125 – 131.

102. High-rate growth of epitaxial silicon at low temperatures (530–690°C) by atmospheric pressure plasma chemical vapor deposition / Y. Mori, K. Yoshii, K. Yasutake [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2003. – Vol. 444. – P. 138 – 145.
103. In situ B doping of SiGe(C) using BCl₃ in ultraclean hot-wall LPCVD / Y. Kunii, Y. Inokuchi, A. Moriy [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2004. – Vol. 224. – P. 68 – 72.
104. Selective epitaxial growth of Ge quantum dots on patterned SiO₂/Si(001) surfaces / L. H. Nguyen, V. LeThanh, D. De'barre [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2001. – Vol. 224. – P. 134 – 138.
105. Hageman P. R. GaN growth on single-crystal diamond substrates by metalorganic chemical vapour deposition and hydride vapour deposition / P. R. Hageman, J. J. Schermer, P. K. Larsen // *Thin Solid Films*. – 2003. – Vol. 443. – P. 9 – 13.
106. Yingcai P. Progress of Si-based nanocrystalline luminescent materials / P. Yingcai, Z. Xinwei, F. Guangsheng // *Chinese Sci. Bull.* – 2002. – Vol. 47, № 15. – P. 1233 – 1242.
107. King W. D. Nanoclusters of silicon and germanium / W. D. King, D. L. Boxall, C. M. Lukehart // *J. Clust. Sci.* – 1997. – Vol. 8, № 2. – P. 267 – 292.
108. Rudolph P. Thermodynamic fundamentals of phase transitions applied to crystal growth processes // *Crystal Growth Technology* / Hans J. Scheel, Tsuguo Fukuda. – John Wiley & Sons Ltd, 2003. – P. 19 – 23.
109. Домрачев Г. А. Приложение теории алгебраических систем для создания иерархии структур твердых тел, образующихся при равновесных и неравновесных условиях / Г. А. Домрачев, А. И. Лазарев // *ФТТ*. – 1999. – Т. 41, вып. 5. – С. 799 – 804.
110. Nilsen O. Growth of manganese oxide thin films by atomic layer deposition / O. Nilsen, H. Fjellva, A. Kjekshus // *Thin Solid Films*. – 2003. – Vol. 444. – P. 44 – 51.
111. Atomic layer deposition for the conformal coating of nanoporous materials / J. W. Elam, G. Xiong, C. Y. Han [et al.] // *J. Nanomater.* – 2006. – P.1 – 5.

112. Paunovic M. Fundamentals of electrochemical deposition. Second edition / M. Paunovic, M. Schlesinger. – Willey-Interscience, 2006. – 376 p.
113. Kashchiev D. Nucleation. Basic theory with applications / D. Kashchiev. – Sofia, Bulgaria Butterworth, Heinemann, 2000. – 530 p.
114. Xiao A. Mesoporous cobalt oxide film prepared by electrodeposition as anode material for Li ion batteries / A. Xiao, J. Yang, W. Zhang // *J. Porous Mater.* – 2010. – Vol. 17, № 5. – P. 583 – 588.
115. Tharamani C. N. Synthesis of size-controlled Bi particles by electrochemical deposition / C. N. Tharamani, H. C. Thejaswini, S. Sampath // *Bull. Mater. Sci.* – 2008. – Vol. 31, № 3. – P. 207 – 212.
116. Kondo K. Correlation between Cu (I)-complexes and filling of via cross sections by copper electrodeposition / K. Kondo, T. Nakamura, N. Okamoto // *J. Appl. Electrochem.* – 2009. – Vol. 39, № 10. – P. 1789 – 1795.
117. Effect of the titanium ion concentration on electrodeposition of nanostructured TiNi films / H. M. Lee, S. K. Mahapatra, J. K. Anthony [et al.] // *J. Mater. Sci.* – 2009. – Vol. 44. – P. 3731 – 3735.
118. Dikumar A. I. On limiting rate of dimensional electrodeposition at meso- and nanomaterial manufacturing by template synthesis / A. I. Dikumar, P. G. Globa, S. S. Belevskii, S. P. Sidel'nikova // *Surf. Eng. Appl. Elect.* – 2009. – Vol. 45, № 3. – P. 171 – 179.
119. Budevski E. Electrochemical phase formation and growth / E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz. – Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1996. – 410 p.
120. Euvrard M. Kinetic study of the electrocrystallization of calcium carbonate on metallic substrates / M. Euvrard, F. Membrey, C. Filiatre, C. Pignolet, A. Foissy // *J. Cryst. Growth.* – 2006. – Vol. 291. – P. 428 – 435.
121. Yasnikov I. S. Morphology of silver single crystals obtained by electrodeposition / I. S. Yasnikov, I. I. Tsybuskina // *Tech. Phys.* – 2008. – Vol. 53, № 11. – P. 1515 – 1518.

122. Xu F. Seed layer-free electrodeposition and characterization of vertically aligned ZnO nanorod array film / F. Xu, Y. Lu, Y. Xie, Y. Liu // *J. Solid State Electr.* – 2010. – Vol. 14, № 1. – P. 63 – 70.
123. Singh G. K. Formation of self-organized nanoscale porous structures in anodic aluminum oxide / G. K. Singh, A. A. Golovin, I. S. Aranson // *Phys. Rev. B.* – 2006. – Vol. 73. – P. 205422 – 205433.
124. Seker E. Nanoporous gold: fabrication, characterization, and applications / E. Seker, M. L. Reed, M. R. Begley // *Materials.* – 2009. – Vol. 2. – P. 2188-2215.
125. Jackson K. A. Constitutional supercooling surface roughening / K. A. Jackson // *J. Crys. Growth.* – 2004. – Vol. 264 (4). – P. 519 – 529.
126. Матусевич Л. Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности / Л. Н. Матусевич – Москва: Химия, 1968. – 304 с.
127. Перекрестов В. И. О возможности формирования монокристаллических конденсатов алюминия на изотропных подложках при помощи самоорганизованных ионных распылителей / В. И. Перекрестов, А. С. Корнющенко, Ю. А. Косминская // *Письма в ЖТФ.* – 2006. – Т. 32, вып. 20 – С. 1 – 6.
128. Перекрестов В. И. Структурообразование слоев меди при околоравновесной стационарной конденсации в накопительных ионно-плазменных системах / В. И. Перекрестов, А. С. Корнющенко, Ю. А. Косминская, Б. В. Дешин // *Вісник СумДУ. Серія “Фізика, математика, механіка”.* – 2008. – № 1. – С. 43 – 57.
129. Перекрестов В. И. Получение высокопористых структур металлов в условиях стационарной неравновесной конденсации / В. И. Перекрестов // *Письма в ЖТФ.* – 2005. – Т. 31, вып. 19. – С. 41 – 46.
130. Пат. 69974 Україна, МКЛ 7 С23С14/35. Розпилювальний пристрій для нанесення покриттів у вакуумі / В. І. Перекрестов, Ю. О. Космінська – №20031211885; заявл. 18.12.2003; опубл. 15.09.2004, Бюл. № 9. – 1 с.
131. Пат. 69974 Україна, МКЛ 7 С23С14/35. Розпилювальний пристрій для нанесення покриттів у вакуумі / В. І. Перекрестов, Ю. О. Космінська – №20031211885; заявл. 18.12.2003; опубл. 15.09.2004, Бюл. № 9. – 1 с.

132. Пат. 57940А Україна, МКЛ 7 С23С14/35. Пристрій для нанесення покриттів у вакуумі / В. І. Перекрестов, О. Д. Погребняк, Ю. О. Космінська – №2001107033; заявл. 16.10.2001; опубл. 15.07.2003, Бюл. №7. – 1 с.
133. Пат. 56837А Україна, МКЛ 7 С23С14/35. Термоіонний розпилювальний пристрій / В. І. Перекрестов, В. А. Хворост, Ю. О. Космінська – №2002097718; заявл. 27.09.2002.; опубл. 15.05.2003, Бюл. №5. –1 с.
134. Пат. 57952А Україна, МКЛ 7 С23С14/35. Пристрій для нанесення покриттів у вакуумі / В. І. Перекрестов, О. Д. Погребняк, Ю. О. Космінська – №2002010166; заявл. 04.01.2002; опубл. 15.07.2003. Бюл. №7. – 1 с.
135. Блинов И. Г. Магнетронные распылительные устройства (магратроны) / И. Г. Блинов. – Центральный научно-исследовательский институт «Электроника», 1979. – 57 с.
136. Перекрестов В. И. Самосогласованные ионные распылители. Функциональные возможности и перспективы использования / В. И. Перекрестов, Ю. А. Косминская, А. С. Корнющенко // Компрессорное и энергетическое машиностроение – 2005. – Т. 2, № 2. – С. 89 – 92.
137. Martin P. Handbook of deposition technologies for films and coatings. Second edition / Martin P. – William Andrew publications, 2005. – 912 p.
138. Данилин Б. С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок / Б. С. Данилин – Москва: Энергоатомиздат, 1989. – 328 с.
139. Москалев Б. И. Разряд с полым катодом / Б. И. Москалев – Москва: Энергия, 1969. – 182 с.
140. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой: Физ. распыление одноэлементных тел. Пер. с англ. / Под ред. Р. Бериша. – М.: Мир, 1984. – 336 с.
141. Мокренко А. А. Влияние усреднения энергии распыленных атомов на стационарность квазиравновесной конденсации / А. А. Мокренко, Ю. А. Косминская, В. И. Перекрестов // Журнал нано- электрон. фіз. – 2010.– Т. 2, № 3. – С. 40 – 53.
142. Жиглинский А. Г. Массоперенос при взаимодействии плазмы с поверхностью / А. Г. Жиглинский, В. В. Кучинский – Москва: Энергоатомиздат, 1991. – 206 с.

143. Михайловский Л. В. Теория плазменных неустойчивостей. Т. 1. Неустойчивости однородной плазмы Изд. 2-е, перераб. и доп. / Михайловский Л. В. – М. Атомиздат, 1975. – С. 272.
144. Силин В. П. Электромагнитные свойства плазмы и плазмоподобных средах / В.П. Силин, А. А. Рухадзе. – М.: 1961. – 320 с.
145. Чен Ф. Введение в физику плазмы: Пер. с англ / Чен Ф. – М.: Мир, 1987. – 398 с.
146. Фортон В. Е. Физика неидеальной плазмы. Учеб. Пособие / В. Е. Фортон, А. Г. Храпак, И. Т. Якубов. – М.: Физматлит, 2004. – 528 с.
147. Пархоменко В. Д. Плазмохимическая технология / [В. Д. Пархоменко, П. И. Сорока, Ю. И. Краснокутский и др.]. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1991. – 392 с.
148. Райзер Ю. П. Физика газового разряда: Учеб. руководство: Для вузов – 2-е изд., перераб. и доп. / Райзер Ю. П. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1992 – 536 с.
149. Agostino R. Advanced plasma technology / [R. Agostino, P. Favia, Y. Kawai et al.]. –WILEY-VCH, Verlag, GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008. – 457 p.
150. Franz G. Low pressure plasmas and microstructuring technology / Franz G. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009. – 732 p.
151. Наумов В. В. Исследование влияния низкоэнергетичной ионной стимуляции на плотность и кристаллическую структуру тонких пленок / В. В. Наумов, В. Ф. Бочкарев, О. С. Трушин // ЖТФ. – 2001. – Т. 71, вып. 8. – С. 92 – 97.
152. Пат. 92525UA Україна, МПК (2009) C23C14/35. Розпилюваний пристрій для нанесення у вакуумі надпоруватих покриттів з металів або слабколетких речовин на плоскі підкладки / В. І. Перекрестов, О. А. Мокренко, Ю. О. Космінська – №a200814040; заявл. 05.12.2008; опубл. 10.11.2010, Бюл. №21. – 4 с.
153. Перекрестов В. И. Изменение состава остаточных газов в вакуумной камере в процессе осаждения пленки Ti / В. И. Перекрестов, С. Н. Кравченко // Приборы и техника эксперимента. – 2002. – № 2. – С. 1 – 4.
154. Ландау Л. Д. Теоретическая физика. Т. 10. Физическая кинетика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – Москва: Наука – 1979. – 528 с.

155. Перекрестов В. И. Проявление пространственно распределенной селективности при конденсации меди в крайне неравновесных условиях / В. И. Перекрестов, Ю. А. Косминская // *Металлофиз. новейшие технологии* – 2005. – Т. 27, № 2. – С. 267 – 275.
156. Ландау Л. Д. Статистическая физика. Т. 5. Физическая кинетика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – Москва: Наука. – 1976. – 584 с.
157. Арцимович Л. А. Физика плазмы для физиков / Л. А. Арцимович, Р. З. Сагдеев. – Москва: Атомиздат. – 1979. – 313 с.
158. Знаменский А. Г. Магнетронное напыление при повышенных давлениях: процессы в газовой среде / А. Г. Знаменский, В. А. Марченко // *ЖТФ*. – 1998. – Т. 68, № 7. – С. 24 – 32.
159. Voxman R. L. Handbook of vacuum arc science and technology: fundamentals and applications / R. L. Voxman. Noyes Publication, 1995. – 710 p.
160. Phelps A. V. Cross sections and swarm coefficients for nitrogen ions and neutrals in N₂ and argon ions and neutrals in Ar for energies from 0.1 eV to 10 keV / A.V. Phelps // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. – 1991. – Vol. 20. – P. 557 – 573.
161. Thompson M. W. Atomic collision cascades in solids / M. W. Thompson // *Vacuum*. – 2002. – Vol. 66. – P. 99 – 114.
162. Глэнг Р. Техника высокого вакуума / Р. Глэнг, Р. Э. Холмвуд, Д. Э. Курц // *Технология тонких пленок. Т. 1* / Под. ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. – М.: Сов. радио, 1977. – С. 175 – 351.
163. Мовчан Б. А. Исследование структуры и свойств конденсатов Ni, Ta, V / Б. А. Мовчан, А. В. Демчишин // *Физика металлов*. – 1969. – № 28. – С. 653 – 660.
164. Thornton J. A. Grain structure of ion-plated coatings / J. A. Thornton // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1974. – Vol. 11. – P. 666 – 670.
165. Anders A. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching / A. Anders // *Thin Solid Films*. – 2010. – Vol. 518. – P. 4087 – 4090.
166. Майссел Л. *Технология тонких пленок. Т.1* / Л. Майссел, Р. Глэнг. – Москва: Сов. радио, 1977. – 664с.
167. Палатник Л. С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок / Л. С. Палатник, М. Я. Фукс, В. М. Косевич. – М.: Наука, 1972. – 318 с.

168. SchoÈllhorn C. Coalescence of germanium islands on silicon / C. SchoÈllhorn, M. Oehme, M. Bauer, E. Kasper // *Thin Solid Films*. – 1998. – Vol. 336. – P. 109–111.
169. 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. 1105 – 1519.
170. Федер Е. Фракталы / Е. Федер. – Москва: Мир, 1991. – 254 с.
171. Self-assembled Ge dots: growth, characterization, ordering and applications / P. Schittenhelm, C. Engel, F. Findeis [et al.] // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1998. – Vol. B16(3). – P. 1575 – 1581.
172. 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.* – 2009. – A. 373. – P. 3386 – 3391.
173. Montes J. M. Porosity effect on the electrical conductivity of sintered powder compacts / J. M. Montes, F. G. Cuevas, J. Cintas // *App. Phys. A.-Mater.* – 2008. – Vol. 92. – P. 375 – 380.
174. Singh G. K. Formation of self-organized nanoscale porous structures in anodic aluminum oxide / G. K. Singh, A. A. Golovin, I. S. Aranson // *Phys. Rev. B*. – 2006. – Vol. 73. – P. 205422 – 205431.
175. Li F. Y. On the growth of highly ordered pores in anodized aluminum oxide / F. Y. Li, L. Zhang, R. M. Metzger // *Chem. Mater.* – 1998. – Vol. 10. – P. 2470 – 2480.
176. Bisi O. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics / O. Bisi, S. Ossicini, L. Paves // *Surf. Sci. Rep.* – 2000. – Vol. 38. – P. 1 – 126.
177. Garcia S. P. Etchant anisotropy controls the step bunching instability in KOH etching of silicon / S. P. Garcia, H. Bao, M. A. Hines // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – Vol. 93. – P. 166102 – 166105.

178. Three-dimensional macroporous silicon photonic crystal with large photonic band gap / J. Schilling, J. White, A. Scherer [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 86. – P. 011101 – 011103.
179. Valance A. Porous silicon formation: stability analysis of the silicon-electrolyte interface / A. Valance // *Phys. Rev. B.* – 1995. – Vol. 52. – P. 8323 – 8336.
180. Черемской П. Г. Поры в твердом теле / П. Г. Черемской, В. В. Слезов, В. И. Берехтин. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 376 с.
181. Глэнг Р. Вакуумное испарение / Под. ред. Л. Майссела, Р. Глэнга // *Технология тонких пленок. Т.1.* – М.: Сов. радио, 1977. – С. 175 - 351.
182. Gilmer G. H. Thin film deposition: fundamentals and modeling / G. H. Gilmer, H. Huang, C. Roland // *Comp. Mater. Sci.* – 1998. – Vol. 12. – P. 354 – 380.
183. Перекрестов В. И. Проявление селективных процессов при формировании слоев Al вблизи фазового равновесия в системе плазма—конденсат / В. И. Перекрестов, А. С. Корнющенко, Ю. А. Косминская // *ЖТФ.* – 2008. – Т. 78, вып. 10. – С. 117 – 124.
184. Кан И. Х. Рост и структура монокристаллических пленок / И. Х. Кан // *Технология тонких пленок. Т.2* / Под. ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. – М.: Сов. радио, 1977. – С. 97 – 175.
185. Sree Harsha S. K. Principles of physical vacuum deposition of thin films / S. K. Sree Harsha– Elsevier, 2007. – 1160 p.
186. Bonzel H. P. 3D equilibrium crystal shapes in the new light of STM and AFM / H. P. Bonzel // *Phys. Rep.* – 2003. – Vol. 385. – P. 1 – 67.
187. Ross F. M. Coarsening of self-assembled Ge quantum dots on Si(001) / F. M. Ross, J. Tersoff, R. M. Tromp // *Phys. Rev. Letters.* – 1998. – Vol. 80. – P. 984 – 987.
188. 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.
189. Sailer R. Titanium / R. Sailer, G. McCarthy. – 700 MB. – North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-In-Aid, 1993.

Приложение А

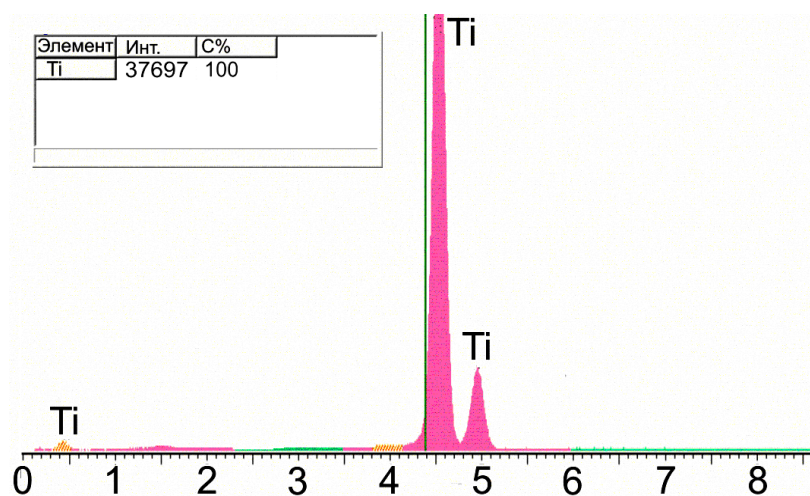
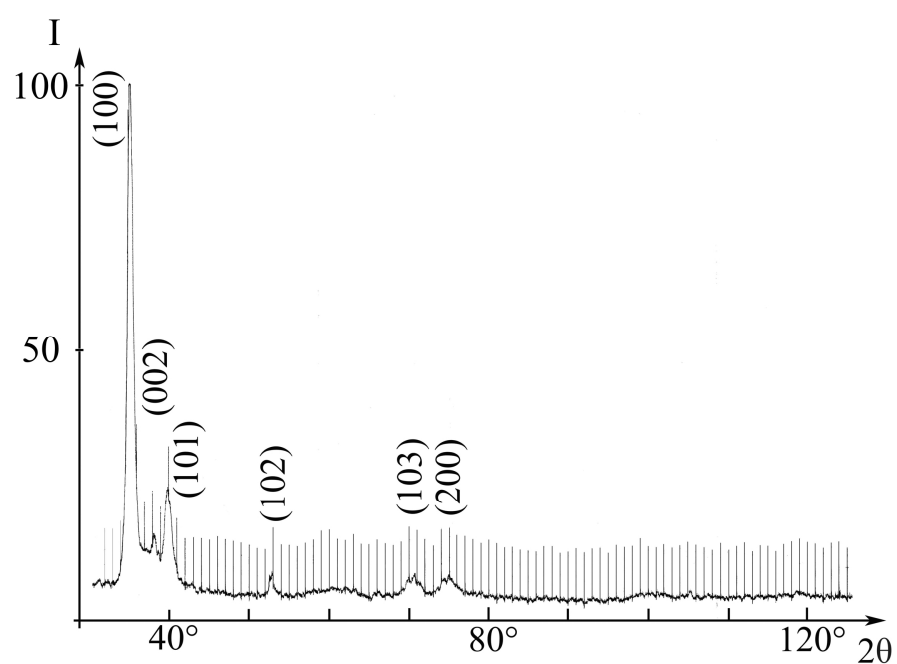


Рис. А.1. Спектр характеристического рентгеновского излучения пленки Ti

Рис. А.2. Рентгенограмма конденсата Ti, полученного на стеклянной подложке при $P_w = 5.8$ Вт, время конденсации 2 часа

Приложение Б

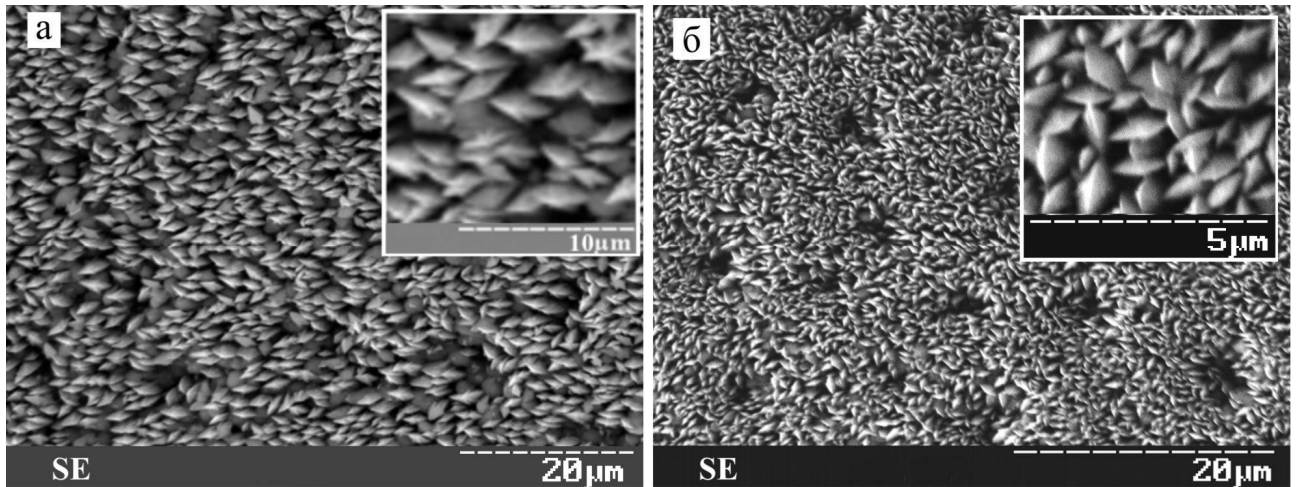


Рис. Б.1. РЭМ-исследования поверхности конденсатов Ti, полученных при $P_{Ar} = 10$ Па и $P_w = 4.5$ Вт (режим регистрации отраженных электронов). Время осаждения: а – 6 часов; б – 9 часов

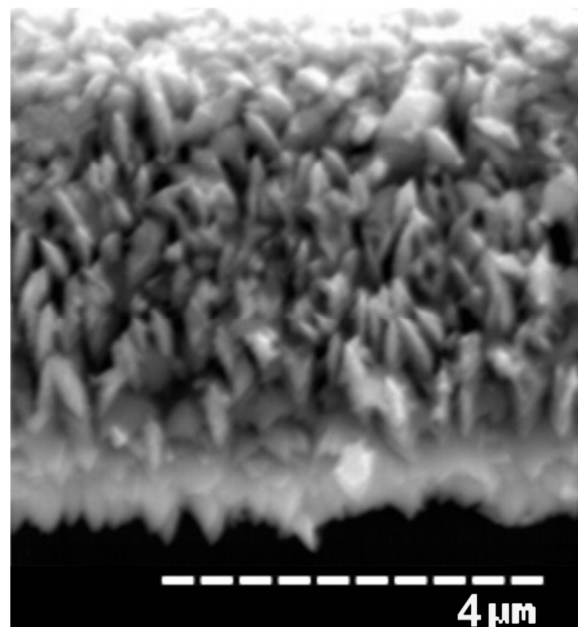


Рис. Б.2. Структура поперечного излома конденсата Ti. Время осаждения – 9 час