

ФОРМИРОВАНИЕ РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЯ ПРИ КВАЗИРАВНОВЕСНОЙ СТАЦИОНАРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

© 2010 г. В.И. Перекрестов, А.А. Мокренко, Ю.А. Косминская, Д.И. Рубец

Сумский государственный университет, Сумы, Украина

Поступила в редакцию 02.08.2010 г.

Установлено, что конденсаты никеля в виде низкоразмерных пористых систем можно сформировать в условиях квазиравновесной стационарной конденсации. На основании изучения структурно-морфологических характеристик на различных этапах наращивания конденсата показано, что формирование пористости происходит при отсутствии коалесценции, переориентации конденсируемого потока в области первичных скоплений кластеров, а также гомогенной нуклеации новых кластеров в местах срачивания предшествующих.

ВВЕДЕНИЕ

Исследования последних лет указывают на перспективность использования низкоразмерных пористых систем в качестве катализаторов, сенсоров и других активных элементов [1-4]. В этой связи представляют интерес эволюционные процессы при самосборке конденсатов с развитой поверхностью в близких к равновесным системам. В подобных условиях общеизвестные представления о механизмах структурообразования конденсата претерпевают качественные изменения [5-7]. Так с приближением системы к термодинамическому равновесию происходит переход от флуктуационного объединения адатомов, определяющего образование закритических зародышей, к их поштучному закреплению на активных центрах ростовой поверхности. Например, в условиях Франка-ван-дер Мерве в этом случае наблюдается послойный рост монокристаллов при закреплении адатомов на зарождающихся и перемещающихся моноступенях роста.

Как показали эксперименты на примере конденсации меди [8-10], самосборка в условиях Фольмера-Вебера носит более сложный характер. Так, в отсутствие необходимых

предпосылок послойного заполнения адатомами поверхности подложки, происходит гетерогенная нуклеация разобщенных объемных кластеров, сращивание которых, а также повторная гомогенная нуклеация способствуют формированию низкоразмерных пористых систем. Очевидно, подобный механизм структурообразования весьма чувствительный к малейшим изменениям технологических параметров. Следовательно, достаточно воспроизводимую самосборку низкоразмерных пористых систем можно получить при стационарных малых пересыщениях.

С учетом изложенного выше, цель предлагаемой работы состоит в изучении эволюционных процессов при самосборке развитой поверхности никеля в условиях Фольмера-Вебера и протекании процесса конденсации в близких к равновесным условиям.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Сложность реализации условий самосборки низкоразмерных систем никеля, прежде всего, определяется его малой летучестью. Так, близкие к равновесным условия в системе пар-конденсат можно получить, если осаждают паровые потоки никеля с давлением 1.3 Па при температуре ростовой поверхности, превышающей температуру плавления (~1800 К) [11]. Если же воспользоваться более низкой температурой ростовой поверхности (~1000 К), давление паров осаждаемого никеля должно соответствовать примерно 10^{-8} Па [11]. Очевидно, организовать столь слабые стационарные потоки осаждаемого вещества чрезвычайно сложно. Следовательно, необходимо стимулировать реиспарение адатомов, привлекая дополнительные факторы воздействия на ростовую поверхность [12]. В этой связи отметим, что при формировании паровых потоков посредством магнетронного распыления на постоянном токе близость к термодинамическому равновесию достигается не только предельно слабыми осаждаемыми потоками и повышенной температурой ростовой поверхности, но и другими физическими процессами. Так со стороны магнетронных распылителей действует на ростовую поверхность поток вторичных электронов, приводящий к ее дополнительному разогреву примерно на 30-50% [11, 13]. Кроме этого, относительно высокая средняя энергия распыленных атомов (~ 5 эВ) [11, 14], а также воздействие на адатомы частиц плазмы с повышенной энергией снижают вероятность их полной

термической аккомодации на ростовой поверхности. В этом случае можно говорить о том, что в системе плазма-конденсат энергия десорбции снижается до эффективного значения [7]:

$$E = E_d - \delta E \quad (1)$$

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 в виде [7]:

$$\xi = (n_a - n_e) / n_e, \quad (2)$$

где $n_e = \frac{\Theta}{kT_s} \exp\left(-\frac{E_d}{kT_s}\right)$ – равновесная концентрация атомов непосредственно над ростовой поверхностью; Θ – коэффициент, зависящий от температуры ростовой поверхности T_s и летучести металла [11]; n_a – текущая концентрация атомов над ростовой поверхностью. Согласно (2), пересыщение является весьма чувствительным параметром по отношению энергии десорбции и при малых ее значениях стремится к нулю. Как показали результаты проведенных нами экспериментов по конденсации меди [8-10], указанных выше факторов достаточно для реализации достаточно слабых пересыщений.

Получение конденсатов никеля производилось в вакуумной камере, укомплектованной тремя магнетронами на постоянном токе и масс-спектрометром остаточных газов MX7304A, абсолютная чувствительность которого составляет $\sim 10^{-12}$ Па. Прежде всего, в работе была экспериментально подобрана такая предельно малая мощность разряда ($P_w=3.4$ Вт) магнетронного распылителя никеля, при которой появлялись первые признаки зарождения конденсата. При этом в формировании предельно слабых осаждаемых потоков никеля важную роль играло повышенное давление рабочего газа (давление аргона $P_{Ar}=4.9$ Па), приводящее к частичному рассеянию распыленного потока.

В силу предельно слабого осаждаемого потока и соответствующей повышенной вероятности образования примесных фаз при самосборке, в работе значительное внимание уделено очистке рабочего газа. С этой целью применялся беспроточный вариант напуска газа, а также продолжительное распыление (~ 26 часов) двумя другими магнетронами титана, конденсат которого поглощал химически активные газы. Определение состава и

парциального давления остаточных химически активных газов в зависимости от времени осаждения титана производились по методике, изложенной в [15]. Суммарное парциальное давление химически активных газов составляло $\sim 8 \cdot 10^{-8} - 10^{-7}$ Па. При этом на основании масс-спектра остаточных газов (см. рис. 1) можно утверждать, что они содержат H_2 (массовое число 2), CH_4 и возможно O (массовые числа 12, 13, 14, 15 и 16), H_2O (массовые числа 17 и 18), CO и N_2 (массовые числа 28 и 29), Ar (массовое число 40) и углеводороды (массовые числа 13, 14, 15, 16 и 43) [15]. Повышенная концентрация H_2 и отсутствие атомарного водорода подтверждает существенно более интенсивное поглощение газов в атомарном виде [11]. По этой причине в силу отсутствия молекулярного кислорода можно утверждать, что и атомарный кислород присутствует в пренебрежимо малых количествах. С другой стороны, суммарная интенсивность кислородосодержащих компонент с массовыми числами 17, 18, 28 и 29 составляет всего лишь 12% от суммарной интенсивности всех остаточных газов. Следовательно, изложенные выше факты указывают на пренебрежимо малую вероятность образования окислов никеля при его взаимодействии в процессе конденсации с остаточными газами.

Системы разрозненных нанокристаллов, сформированные на сколах (001) KCl укреплялись аморфными углеродными слоями и затем отделялись от подложки посредством растворения последней в воде. Структура и фазовый состав конденсатов исследовались при помощи растровой и просвечивающей электронной микроскопии, а также дифракции электронов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании дифракции электронов и ПЭМ-исследований установлено, что при $P_{Ar}=4.9$ Па, $P_w \sim 3.4$ Вт и $T_s=620$ К начальный этап формирования конденсатов на сколах KCl характеризовался образованием слоя разрозненных кластеров округлой формы. Оценка эффективной средней скорости наращивания, которая определялась из условия равномерного распределения сконденсированной массы вещества по всей поверхности подложки, составляла примерно 0.013 ± 0.003 нм/с. Соответственно эффективная толщина конденсата, представленного на рис. 2, составляет $3 \div 4.8$ нм. На основании кинетической

теории газов и примерного значения суммарного давления CO и H₂O нами произведена оценка направленного на ростовую поверхность потока кислородосодержащих газов. Он составляет $6.8 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Наряду с этим поток конденсируемых атомов никеля, определенный на основании скорости наращивания конденсата, составляет примерно $1.1 \cdot 10^{18} \text{ с}^{-1}$. Следовательно, осаждаемый поток атомов никеля более чем на четыре порядка превышает попадающий на подложку поток кислородосодержащих остаточных газов. Этот факт дополнительно указывает на пренебрежимо малую вероятности образования окислов никеля.

На основании электронографических исследований нами установлено, что конденсаты имеют ГЦК-структуру β -Ni (см. рис. 2). При этом присутствие каких либо примесных фаз нами не обнаружено. Обращает на себя внимание отсутствие какой-либо текстуры зарождения конденсата. По-видимому, это связано с нуклеацией кластеров исключительно на активных центрах. В качестве последних обычно выступают анионные вакансии Cl⁻ на (001) KCl, способствующие произвольно ориентированному субкритическому зародышеобразованию. Слабо выраженная огранка свидетельствует о преимущественно нормальном росте кластеров, что характерно для критически малых пересыщений и закрепления адатомов на атомно-шероховатой поверхности [16].

Определяющее значение в самосборке пористых низкоразмерных систем играют процессы, происходящие в местах взаимного контакта кластеров. Так, из приведенных изображений микроструктур, полученных при разных увеличениях (см. рис. 2), можно сделать вывод о том, что вместо общеизвестного варианта коалесценции кластеров [17-19] и последующего перехода к непористым тонкопленочным образованиям в нашем случае наблюдается постепенное их сращивание при сохранении высокой пористости. Этот факт объясняется тем, что самосборка в окрестности равновесия происходит при реализации максимально прочных химических связей. Следовательно, в условиях предельной минимизации свободной энергии кластеров коалесценция должна сопровождаться преодолением значительного потенциального барьера, что делает этот процесс маловероятным.

Обращает на себя внимание появление на локальных участках (001) скоплений кластеров (см. рис. 2). Поскольку нормальный рост кристаллов происходит при самосборке структурно

изотропной атомношероховатой поверхности, в местах контакта двух кластеров разность химических потенциалов, согласно эффекту Гиббса-Томсона, определяется соотношением

$$\Delta\mu_r = \Omega_c \alpha (1/R_1 - 1/R_2). \quad (3)$$

Здесь R_1 и R_2 – соответственно основные радиусы отрицательной и положительной кривизны; Ω_c – объем, приходящийся на один атом; α – поверхностная энергия. Из анализа (3) следует вывод о том, что при $R_1 < R_2$ в области срачивания кластеров $\Delta\mu_r$ может принимать повышенные значения. В силу этих обстоятельств, области взаимных контактов первичного скопления кластеров может представлять собой совокупность энергетически выгодных для конденсации активных центров. При этом важную роль в образовании пористости играют повышенная диффузионная подвижность адатомов и возможная гомогенная нуклеация на активных центрах новых кластеров [8]. Следовательно, в областях срачивания кластеров возможны два варианта самосбоки. 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 наблюдается вторичное зародышеобразование [8]. В итоге подобных процессов происходит самоусиление концентрации кластеров в областях их первичного скопления. Необходимо отметить, что объединение кристаллитов на отдельных участках ростовой поверхности ранее было отмечено при электролитическом осаждении Ni на аморфные подложки [20], что, по нашему мнению, объясняется одинаковыми для обоих случаев слабыми пересыщениями.

Поскольку общий конденсирующийся поток в окрестности равновесия принимает малые значения, процессы структурообразования в рядом находящимся точках ростовой поверхности взаимозависимы. Так, даже при неизменности структуры 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, с переориентацией конденсируемого потока в область скопления кластеров снижаются локальные пересыщения в рядом находящимся областях, что усиливает разноскоростной рост рядом находящимся областей конденсата, формируя при этом развитую ростовую поверхность. Этот вывод в полной мере подтверждается структурой конденсата, полученного при непрерывном осаждении в течение 35 минут и следующих

технологических параметрах: $P_{Ar}=4.9$ Па, $P_w \sim 3.4$ Вт и $T_s=620$ К (см. рис. 3). Так, представленная на рис. 3 б морфология поверхности является итогом повышенной скорости роста конденсата в локальных областях первичного скопления кластеров. При этом на микроуровне просматривается пористость, связанная с разобщенностью структурных фрагментов, меньших 200 нм (см. рис. 3 с), что отчасти определяется отсутствием эффективно протекающей коалесценции. Полученная структура указывает на важную роль в формировании низкоразмерных пористых систем достаточно низкой эффективности процессов коалесценции, переориентации конденсируемого потока в области первичных скоплений кластеров, а также гомогенной нуклеации новых кластеров в местах срачивания предшествующих. Безусловно, важную роль в этом процессе играет диффузия адатомов. Необходимо отметить, что средняя эффективная скорость наращивания конденсата по мере увеличения времени осаждения до 35 мин. возрастает до $0.056 \div 0.063$ нм/с, а эффективная толщина слоев составляет соответственно $118 \div 133$ нм. Такие изменения в кинетике конденсации обусловлены тем, что на этапе зарождения конденсата подавляющая часть ростовой поверхности является поверхностью подложки, которая определяет конденсацию согласно условиям Фольмера-Вебера. Следовательно, пересыщение паров Ni над поверхностью подложки существенно ниже, чем над сконденсированным веществом, что является причиной повышения скорости наращивания конденсата с ростом его поверхности.

В заключение отметим, что, как показали электронографические исследования тонких областей конденсата, по-прежнему его фазовый состав соответствует ГЦК-структуре β -Ni, а какие либо примесные фазы отсутствуют (см. рис. 3 а).

ВЫВОДЫ

1. 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 квазиравновесная самосборка позволяет получать пористые низкоразмерные системы.

2. Определяющую роль в формировании пористости играют процессы, связанные с переориентацией конденсируемого потока в области первичных скоплений кластеров, а также гомогенная нуклеация в местах их срачивания при отсутствии коалесценции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wehrspohn Ralf B. Ordered Porous Nanostructures and Applications. New York: Springer Science, 2005, 207 p.
2. Тутов Е.А., Андрюков А.Ю., Рябцев С.В. Неравновесные процессы в емкостных сенсорах на основе пористого кремния // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 17. С.53-58.
3. Lee S.S., Kim K.W., Hur B.Y. et al. A Study on the Electrochemical Properties of an Mg-Ni Based Thin Film Electrode for a Microbattery // Metals and materials International. 2000. V. 7. No. 3. P. 265-268.
4. Willoughby A. F. W. Design and processing of porous materials for electronic applications // Phil. Trans. R. Soc. A. 2006. V. 364. P. 175–187
5. Перекрестов В.И., Коропов А.В., Кравченко С.Н. Образование островковых структур при осаждении слабопересыщенных паров алюминия // Физика твердого тела. 2002. Т.44. №6. С. 1131-1136.
6. Перекрестов В.И., Корнющенко А.С., Косминская Ю.А. Закономерности структурообразования слоев Al вблизи фазового равновесия в системе плазма-конденсат // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. Вып. 7. С.1304-1311
7. Perekrestov V.I., Olemskoi A.I., Kosminska Yu.O., Mokrenko A.A. Self-organization of quasi-equilibrium steady-state condensation in accumulative ion-plasma devices // Physics Letters A. 2009. V. 373. P. 3386–3391
8. Перекрестов В.И., Корнющенко А.С., Косминская Ю.А. Формирование наносистем при околоравновесной конденсации меди в сверхчистой инертной среде // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 86. Вып. 12. С. 879-883
9. Перекрестов В.И., Косминская Ю.А. Проявление пространственно распределенной селективности при конденсации меди в крайне неравновесных условиях // Металлофизика и новейшие технологии. 2005. Т.27. №2. С. 265-274.
10. Перекрестов В.И., Косминская Ю.А., Корнющенко А.С. Проявление селективных процессов в условиях неравновесной стационарной конденсации Cu и Al // Физика и химия твердого тела. 2005. Т.6, №3. С. 398-402.
11. Майселл Л., Гленг Р. Технология тонких пленок. М.: Советское радио, 1977, Т.1, 662 с.

12. Наумов В.В., Бочкарев В.Ф., Трушин О.С и др. Исследование влияния низкоэнергетичной ионной стимуляции на плотность и кристаллическую структуру тонких пленок // Журнал технической физики. 2001. Т. 71. Вып. 8. С. 92-97
13. Перекрестов В.И., Олемокой А.И., Корнющенко А.С., Косминская Ю.А. Самоорганизация квазиравновесных систем плазма—конденсат // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. Вып. 5. С.1003-1009.
14. Жиглинский А.Г. Кучинский В.В. Массоперенос при взаимодействии плазмы с поверхностью. М.: Энергоатомиздат, 1991, 206 с.
15. Перекрестов В.И., Кравченко С.Н. Изменение состава остаточных газов в вакуумной камере в процессе осаждения пленки Ti // Приборы и техника эксперимента. 2002. №2. С.1-4
16. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. Современная кристаллография. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980, Т.3, 408 с.
17. Кукушкин С.А., Осипов А.В. Процессы конденсации тонких пленок // Успехи физических наук. 1998. Т.168. №10. С.1083-1116.
18. Reichelt K. Nucleation and growth of thin films // Vacuum. 1988. V.38. №12. P. 1083-1099.
19. Л. С. Палатник, М. Я. Фукс, В. М. Косевич. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М.: Наука, 1972, 318 с.
20. Т.А.Точицкий, Л.Б.Солснговская, А.Э.Дмитриева. Исследование начальной стадии формирования структуры электролитических пленок никеля на аморфных подложках // Поверхность. 2005. №7. С. 98-101.

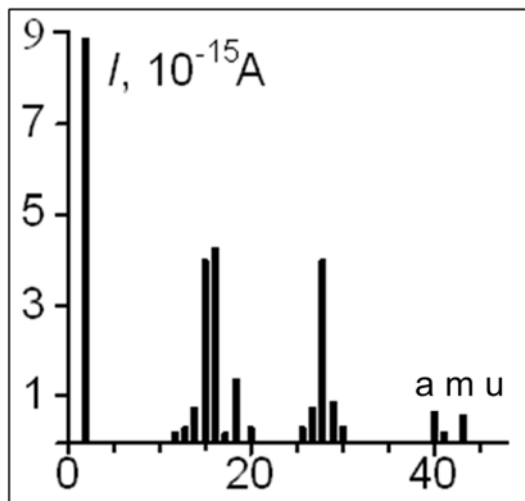


Рис.1. Масс-спектр остаточных газов после откачки магнетронами в течение 24-26 часов

[15]. Представленная интенсивность пиков пропорциональна ионному току.

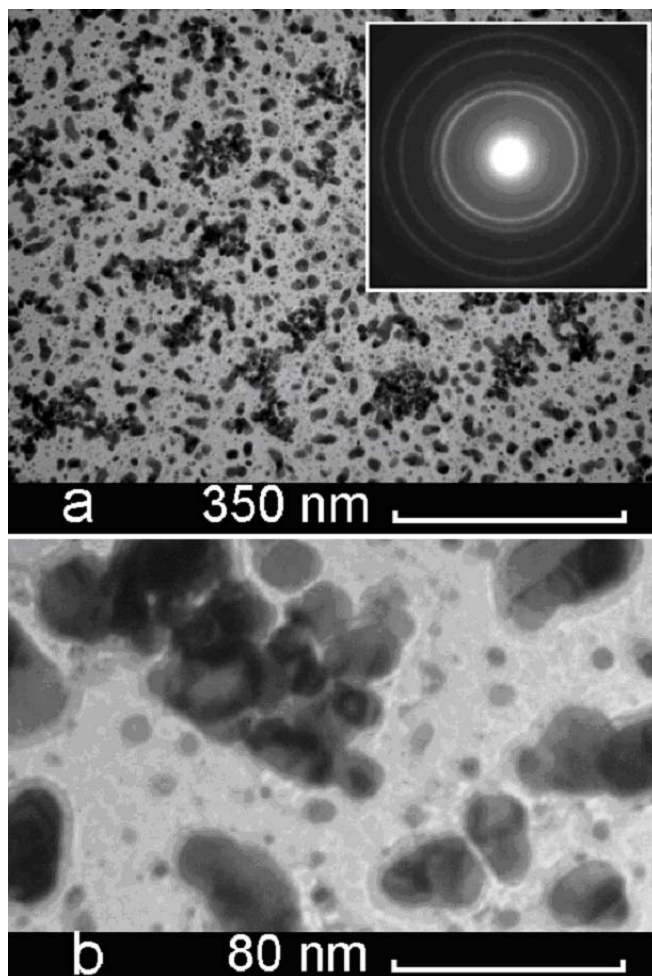


Рис.2. Электронограмма и микроструктура конденсатов Ni при различных увеличениях.

Время осаждения $t = 300$ с.

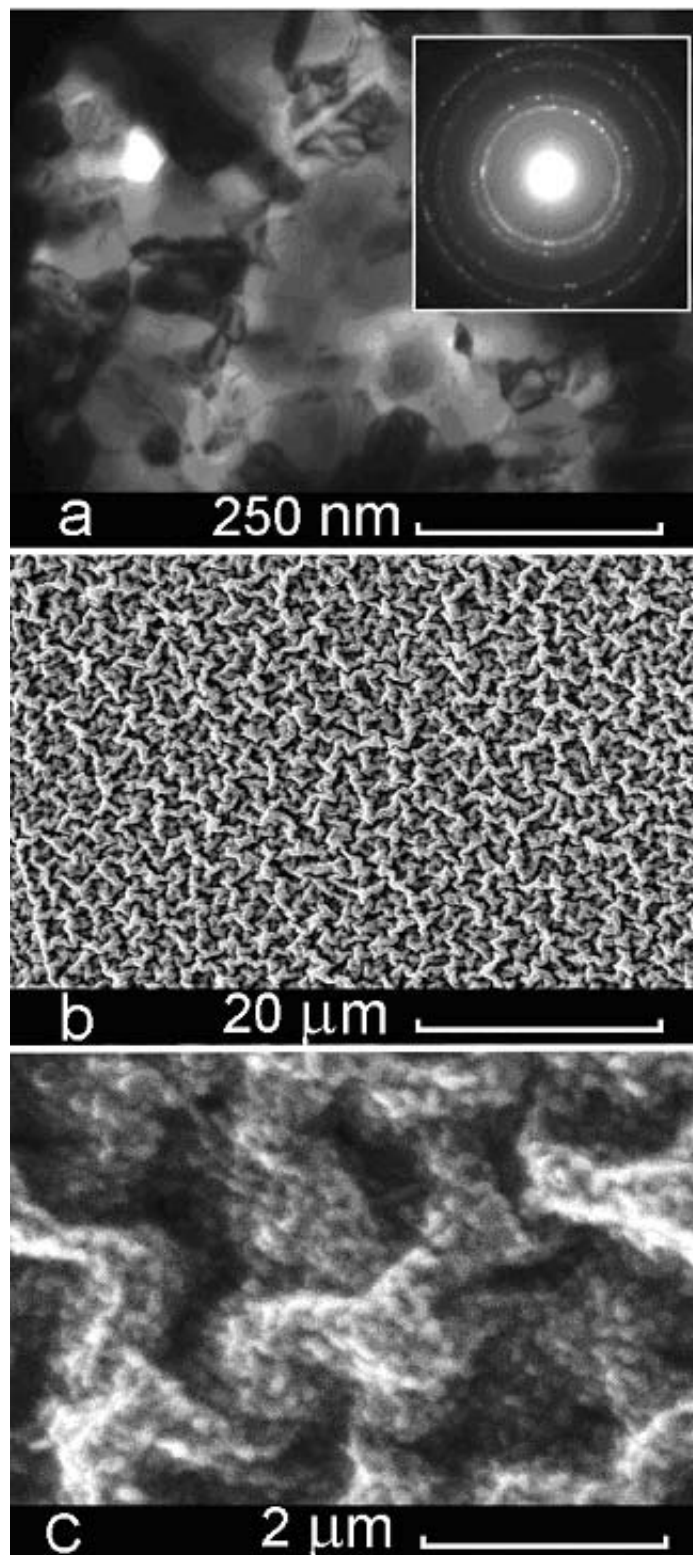


Рис.3. Электронограмма и микроструктура конденсатов Ni, полученные при помощи просвечивающей (a) и растровой (b,c) электронной микроскопии с использованием режимов различного увеличения. Время осаждения 35 минут, $P_{Ar}=4.9$ Па, $P_w \sim 3.4$ Вт и $T_s=620$ К.