

05;12

Получение высокопористых структур металлов в условиях стационарной неравновесной конденсации

© В.И. Перекрестов

Сумский государственный университет, Украина
E-mail: kre@sumdu.edu.ua

Поступило в Редакцию 3 мая 2005 г.

Предложен принципиально новый технологический подход получения высокопористых металлических слоев при стационарной неравновесной конденсации паров внутри полого катода. Необходимыми условиями проявления подобного рода пространственно распределенной селективности зарождения и роста конденсатов являются реализация только одноатомных критических зародышей и наличие критической энергии связи адатома с ростовой поверхностью, ниже которой процесс формирования конденсата происходит с пренебрежимо малой вероятностью.

Введение. Так как на базе высокопористых слоев можно создавать различные наноструктуры, элементы сенсорной техники, ультратонкие фильтры, катализаторы и т. д., интерес к технологиям их получения существенно возрос. Предварительно установлено [1,2], что, подавляя объединительные процессы в диффузионном поле адатомов при осаждении паров с предельно низким пересыщением, можно реализовать механизм пространственно распределенного зарождения и роста конденсата и тем самым сформировать высокопористый слой. Однако существенным недостатком этого метода являются малые скорости наращивания слоев. Исходя из этого, в работе поставлена цель определить необходимые условия и найти соответствующее им техническое решение формирования высокопористых слоев с относительно высокими скоростями.

Эксперимент и обсуждение результатов. При использовании паровых потоков с предельно низким пересыщением конденсация возможна при реализации только достаточно высоких энергий связи адатомов с ростовой поверхностью, что снижает размеры критических зародышей до минимума [3]. По этой причине для объяснения

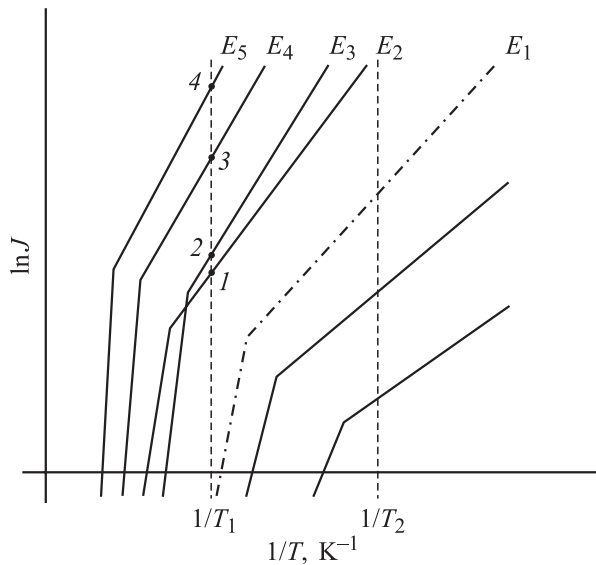


Рис. 1. Зависимости $\ln J = f(1/T_c)$.

физики неравновесной конденсации уместно использовать атомистическую модель малых зародышей Уолтона и Родина [3,4], на основании которой была построена серия графиков качественных зависимостей $\ln J = f(1/T_c)$ (J — скорость зародышеобразования, T_c — температура ростовой поверхности) (см. рис. 1). Каждый из графиков соответствует определенной энергии связи конденсируемого атома с ростовой поверхностью, а точки излома определяют переход от одноатомных критических зародышей (верхняя часть графиков) к двухатомным. Для выявления условий формирования пористых структур выделены такие базовые энергии связи, как максимальная энергия связи адатомов с бездефектной поверхностью подложки (E_1), энергии связи атомов на моноступеньках двух различных кристаллографических плоскостей (E_2 и E_4), энергия связи адатома, закрепленного на поверхностных дефектах подложки или сабимплантированного в эту поверхность (E_3), и энергия связи атома на границе срастания кристаллов (E_5). Вполне допустимо считать, что в нашем случае выполняется неравенство

$E_5 > E_4 > E_3 > E_2 > E_1$. Представленная на рис. 1 система графиков соответствует их взаимному расположению, при котором в конденсате уже сформированы в достаточном количестве границы срастания кристаллов. Из системы графиков подтверждается вывод о том, что при относительно высокой температуре конденсации ($\sim T_1$) происходит характерное для нанотехнологий только поатомное закрепление вещества при энергиях связи, превышающих некоторое критическое значение E_c . При этом выполняется неравенство $J_1 < J_2 < J_3 < J_4 < J_5$ (J_i — скорость одноатомного зародышеобразования в соответствующей точке пересечений графиков). При воздействии на ростовую поверхность потоком частиц для любого локального участка ростовой поверхности удобно ввести эффективную энергию связи в виде $E_e = E_a - (E_s + \Delta E)$ (E_s — средняя энергия, передаваемая атомам облучаемыми частицами, ΔE — отклонение от E_s). При неизменности всех прочих технологических параметров такое снижение энергии связи атома до E_e смещает все графики рис. 1 в область более низких температур. Следовательно, повышая при этих условиях скорость наращивания конденсата (см. модель малых зародышей [3,4]), можно вернуть систему графиков в исходное положение, получая при этом высокопористые структуры. Таким образом, необходимые условия высокоскоростного формирования пористых структур состоят в следующем.

1. Процесс формирования на макроуровне должен быть достаточно стационарным, так как любые изменения технологических параметров размывают зависимости $\ln J = f(1/T_c)$, что нарушает процессы селективности.

2. Для усиления анизотропии роста кристаллов в различных кристаллографических направлениях критическая энергия E_c должна находиться в области спектра энергий связи атомов на моноступеньках различных кристаллографических плоскостей.

3. Разброс энергий конденсируемых атомов и других частиц, облучающих ростовую поверхность, должен быть минимальный, так как в противном случае размывается эффективная энергия связи и соответственно селективные процессы.

4. Для исключения формирования столбчатых структур поступление паров на различные грани растущих кристаллов должно быть в достаточной степени равновероятным, а напряженность электрического поля над ростовой поверхностью — минимальной.

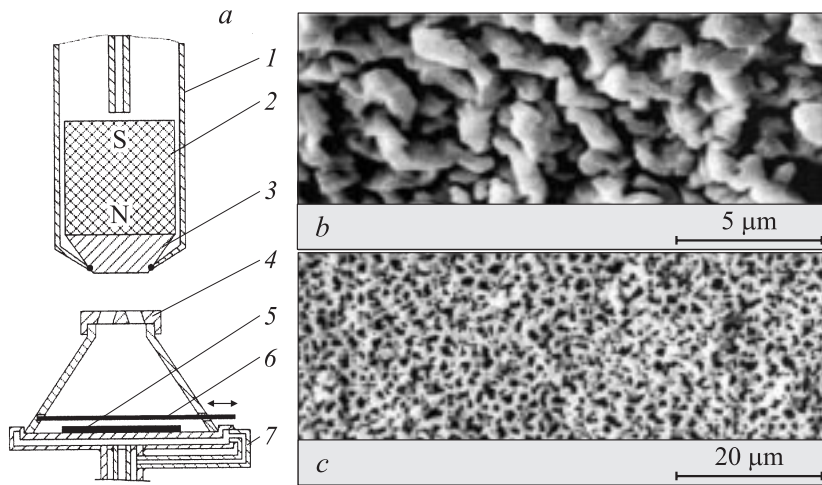


Рис. 2. *a* — распылительная система (1 — водоохлаждаемый корпус анода, 2 — магнит, 3 — магнитопровод, 4 — распыляемая часть катода, 5 — подложка; 6 — заслонка, 7 — водоохлаждаемое основание катода); *b, c* — структура высокопористых слоев меди, которые получены при *b* — $P_u = 45$ W и *c* — $P_u = 150$ W.

Относительно высокие скорости формирования (до нескольких десятков $\mu\text{m/h}$) пористых структур были получены при помощи принципиально нового ионного распылителя, стационарность процесса в котором достигалась стабилизацией разряда при помощи эффекта полого катода, а также замкнутой области скрещенных электрических и магнитных полей (см. рис. 2, *a*). При этом полый катод распылителя полностью выполнялся из материала получаемого конденсата, а распыление металлов происходило в основном в области входного отверстия полого катода. В последующем распыленные атомы под действием выходящего из полого катода интенсивного электронного пучка переводились в ионизированное состояние и, ускоряясь электрическим полем, втягивались внутрь катода. За счет этого в полой катод с зауженным входным отверстием накапливалась высококонцентрированная плазма, в состав которой входили ионы конденсируемых атомов и рабочего газа (Ar), который очищался по специальной методике [5]. Неравновесность

конденсации достигалась за счет характерного в этом случае воздействия плазмы на ростовую поверхность [6], а температура осаждения определялась по методике, изложенной в работе [7]. Под действием бомбардировки ионами ростовой поверхности происходило повторное испарение и распыление сконденсированных атомов, которые в последующем вновь ионизировались и осаждались. Подобный кольцевой механизм массопереноса для каждого атома повторялся до тех пор, пока не реализовывалась энергия связи, превышающая E_c .

Очевидно, при переходе к веществам с более высокими равновесными давлениями паров и коэффициентами ионного распыления, а также с более низкими пороговыми энергиями распыления E_r и температурами плавления T_p происходит усиление неравновесности процесса конденсации. В этой связи корреляционный коэффициент $\alpha = 10^8 \cdot K_i / T_r E_r T_p$ (T_r — температура, при которой для данного вещества давление насыщенных паров составляет 1.3 Па, K_i — коэффициент распыления ионами Ag с энергией 200 eV) будет определять предрасположенность того или иного элемента к пространственно распределенной селективности зарождения и роста конденсата. Спектр исследованных металлов (см. таблицу) выбирался из расчета достаточно широкого интервала значений α .

Вещество	Ta	Ni	Al	Cu
α (eV ⁻¹ ·°C ⁻¹)	0.13	1.5	3.34	4.6
T_c (°C)	1150–1200	700–800	300–400	120–300
P_u (W)	900	750	350	45–150

На основании обобщения экспериментальных результатов были сделаны следующие выводы:

1. Проявление структурной селективности в виде формирования трехмерных лабиринтных слоев усиливается с уменьшением напряженности электрического поля над ростовой поверхностью, а также при более эффективном объемном диффузионном поле вблизи ростовой поверхности и повышении T_c , что можно достичь подведением оптимальной мощности разряда (P_u), находящейся в согласовании с корреляционным коэффициентом (см. таблицу).

2. Усиливая повторное распыление осажденного материала подведением повышенной мощности разряда, можно получить ажурные структуры, соединяющими элементами которых являются нанопроволоки (см. рис. 2, *b, c*).

Список литературы

- [1] *Перекрестов В.И., Кравченко С.Н., Павлов А.В.* // ФММ. 1999. Т. 88. № 5. С. 72–77.
- [2] *Перекрестов В.И., Коропов А.В., Кравченко С.Н.* // ФТТ. 2002. Т. 44. № 6. С. 1131–1136.
- [3] *Родин Т., Уолтон Д.* Монокристаллические пленки. М., 1966. С. 44–57.
- [4] *Walton D., Rhodin T., Rollings R.* // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. № 11. P. 2698–2705.
- [5] *Перекрестов В.И., Кравченко С.Н.* // ПТЭ. 2002. № 3. С. 123–126.
- [6] *Москалев Б.И.* Разряд с полным катодом. М., 1969. 182 с.
- [7] *Перекрестов В.И., Косминская Ю.А.* // Письма в ЖЭТФ. 2003. Т. 78. № 4. С. 258–264.